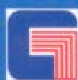
PHƯƠNG NGỌC - QUANG KHÁNH

ĐIỀU CHẾ - SỬ DỤNG

HÓA CHẤT TINH KHIẾT





NHÀ XUẤT BẢN GIAO THÔNG VẬN TẢI

ĐIỀU CHẾ – SỬ DỤNG

HÓA CHẤT TINH KHIẾT

Biên Dịch:
PHƯƠNG NGỌC – QUANG KHÁNH
ĐỨC THẠNH – HOÀNG NHÂM – NGỌC MAI

ĐIỀU CHẾ – SỬ DỤNG

HÓA CHẤT TINH KHIẾT

NHÀ XUẤT BẢN GIAO THÔNG VẬN TẢI

ĐIỀU CHẾ – SỬ DỤNG
HÓA CHẤT TINH KHIẾT

NHÀ XUẤT BẢN GIAO THÔNG VẬN TẢI

Chiệu trách nhiệm xuất bản:
LÊ TỬ GIANG

Biên tập : Ngô thanh loan
Trình bày : Thế Anh
Bìa : Trung Thành

In 500 cuốn,khổ 14,5 X 20,5 cm tại Xí Nghiệp In Tân Bình TP. HCM.
Số đăng ký KHXB: 230/BX-QLXB, do cục xuất bản cấp ngày 3 tháng 3 năm 2005.In xong và nộp lưu chiểu qúi IV năm 2005

LỜI NÓI ĐẦU

Để đáp ứng được những yêu cầu trong việc điều chế và sử dụng các hóa chất tinh khiết, phục vụ trong các lĩnh vực khác nhau của khoa học và đời sống.

Trong những năm gần đây nhiều bạn đọc đã đề nghị xuất bản cuốn sách này nhằm phục vụ những nhu cầu ngày một tăng về điều chế và sử dụng hóa chất tinh khiết hiện nay.Sách xuất bản do một tập thể các cán bộ giảng dạy Bộ môn hóa vô cơ, khoa hóa, trường đại học Tổng hợp dịch và biên soạn.

Theo yêu cầu của đông đảo bạn đọc, xuất bản tuy có cố gắng nhưng chắc không tránh khỏi những thiếu sót. Nhà xuất bản và những người dịch mong nhận được những nhận xét qúi báu của bạn đọc.

KÍ HIỆU NHỮNG CHỮ VIẾT TẮT

TC – Tiêu chuẩn

TCQG – Tiêu chuẩn quốc gia

ĐKKT – Điều kiện kỹ thuật

ĐKKTLK – Điều kiện kỹ thuật về công nghệ luyện kim

ĐKKTLKM – Điều kiện kỹ thuật của bộ luyện kim màu

ĐKKTTT – Điều kiện kỹ thuật tạm thời

BĐD hay HĐDUCH – Ủy ban đại diện nhân dân hay Hội đồng dân ủy về công nghiệp hóa chất

BHC – Bộ công nghiệp hóa chất

TU – Cục trung ương về thuốc thử tinh khiết của Bộ công nghiệp hóa chất

VTT – Viện nghiên cứu thuốc thử toàn Liên bang

TC TCHC – Tiêu chuẩn Tổng cục công nghiệp hóa chất cơ bản Bộ công nghiệp hóa chất

TLPT – Trọng lượng phân tử

TLNT – Trọng lượng nguyên tử

TT – Tính số tan

T chảy – Nhiệt độ chảy

T hủy – Nhiệt độ phân hủy

T sôi – Nhiệt độ sôi

t.l riêng – trọng lượng riêng

t.tích – thể tích

t.k – tinh khiết

t.k.p.t – tinh khiết phân tích

t.k.h.h – tinh khiết hóa học

THUỐC THỬ HÓA HỌC VÀ CÁCH TINH CHẾ CHÚNG

Trong mấy chục năm gần đây, hóa học đạt được những thành tựu cực kỳ vĩ đại và trong lĩnh vực các chất tinh khiết những tiến bộ kỹ thuật cũng không kém phần to lớn. Chính khái niệm về chất tinh khiết (nhất là về chất tinh khiết hóa học) trong vòng 30 – 40 năm nay đã hoàn toàn bị thay đổi, nhu cầu về những thuốc thử dùng vào mục đích thí nghiệm ngày một tăng. Một lĩnh vực mới của hóa học đã được hình thành để nghiên cứu các chất đặc biệt tinh khiết và siêu tinh khiết.

Nếu như trước đây 30 năm, những mẫu thuốc thử tốt nhất chứa không ít hơn $1.10^{-3}\%$ tạp chất gồm nhiều nguyên tố, thì hiện nay người ta đã sản xuất được những chất siêu tinh khiết chỉ chứa những tạp chất cá biệt với lượng không vượt quá 1.10^{-8} – $1.1.^{-10}\%$.

Đáng chú ý là khi sản xuất các chất tinh khiết, người ta thường có thể dễ dàng hạ thấp hàm lượng tạp chất từ 0,1–1% đến vài phần vạn. Nhưng việc tinh chế tiếp tục là vấn đề cực kỳ phức tạp và tốn nhiều công sức. Việc hạ thấp xuống một phần hàm lượng của một tạp chất nào đó, bắt đầu từ $10^{-3}\%$, đòi hỏi phải áp dụng những phương pháp tinh chế đặc biệt.

Khi làm việc với các sản phẩm đặc biệt tinh khiết chứa khoảng $10^{-5}\%$ tạp chất và thấp hơn, thì khó khăn tăng lên gấp bội. Việc sản xuất các sản phẩm này đòi hỏi phải có những gian phòng được trang trí đặc biệt, không khí phải được lọc sạch cẩn thận, hoàn toàn không được có mặt những vật dụng bằng kim loại, mà phải sử dụng những dụng cụ bằng chất dẻo loại đặc biệt. Tuyệt đối không được dùng nước cất (thậm chí nước đã cất hai đến ba lần), chỉ được dùng nước đã được tinh chế lại bằng ionit. Ngoài ra phải tuân thủ những biện pháp nghiêm ngặt nhất để tránh những chất bẩn từ tay hoặc quần áo của công nhân rơi vào. Muốn vậy phải dùng quần áo đặc biệt bằng vải tổng hợp (không cho tuyết), giầy đặc biệt và găng cao su.

Khi làm việc với các thuốc thử phải luôn nhớ rằng để giảm

được hàm lượng tạp chất xuống dù chỉ một bậc, thì giá thành tăng lên rất nhiều (theo cấp số nhân). Vì vậy đối với công việc ít quan trọng không nên sử dụng các chất có độ tinh khiết cao.

Theo qui định hiện nay ở Liên Xô thì các thuốc thử được chia các hạng "tinh khiết" *(t.k)*, "tinh khiết phân tích" *(t.k.p.t)*, "tinh khiết hóa học" *(t.k.h.h)*, "tinh khiết đặc biệt" *(t.k.đ.b)*, hạng sau cùng đôi khi lại chia ra một số phân hạng nữa.

Các thuốc thử hạng "tinh khiết" được dùng trong nhiều thí nghiệm khác nhau, với mục đích học tập cũng như sản xuất.

Các thuốc thử "tinh khiết phân tích", như bản thân tên gọi của chúng, được dùng vào những thí nghiệm phân tích đòi hỏi độ chính xác cao. Hàm lượng tạp chất trong các chất *t.k.p.t.* rất nhỏ, đến mức không thể gây ra được những sai số đáng kể đối với các kết quả phân tích. Các thuốc thử này hoàn toàn có thể được sử dụng trong công tác nghiên cứu khoa học.

Cuối cùng, các thuốc thử hạng "tinh khiết hóa học" được dùng đối với những nghiên cứu khoa học quan trọng, chúng còn được sử dụng trong các phòng thí nghiệm phân tích để làm chất xác định độ chuẩn của dung dịch.

Ba hạng này bao gồm mọi thuốc thử có công dụng chung. Các chất có độ tinh khiết cao hơn ("độ tinh khiết đặc biệt") chỉ được dùng vào mục đích riêng, khi mà ngay cả một vài phần trăm triệu tạp chất cũng hoàn toàn không được phép. Nơi sử dụng chủ yếu các chất này là công nghiệp các vật liệu bán dẫn, điện tử hoặc vô tuyến, điện tử học lượng tử. Việc sử dụng các chất đắt tiền có độ tinh khiết đặc biệt để thực hiện những thí nghiệm khoa học và phân tích thông thường là điều vô nghĩa và hàon toàn không nên làm.

Các chất có độ tinh khiết đặc biệt được chia làm ba loại. Loại A được thành các phân loại A1 (hàm lượng chất chính 99,9%) và A2[*] (99,99% chất chính). Theo hàm lượng chất chính người ta phân biệt các phân loại B3, B4, B5 và B6. Cuối cùng, các chất

---

[*] Chữ số sau chữ A cho biết số con số chín sau dấu phẩy.

siêu tinh khiết tạo thành loại Của, loại này chia ra các phân loại C7 - C10.

Để phân biệt các phân loại của chất có độ tinh khiết đặc biệt người ta dựa vào nhãn. Trên lọ đựng hóa chất thuộc mỗi phân loại có dán một nhãn màu đặc biệt.

Phân loại	*Màu của nhãn*	*Hàm lượng chất chính, %*	*Hàm lượng tạp chất, %*
A1	Nâu	99,9	10^{-1}
A2	Xám	99,99	10^{-2}
A3	Xanh chàm	99,999	10^{-3}
A4	Xanh da trời	99,9999	10^{-4}
A5	Lục sẫm	99,99999	10^{-5}
A6	Lục tươi	99,999999	10^{-6}
C7	Đỏ	99,9999999	10^{-7}
C8	Hồng	99,99999999	10^{-8}
C9	Da Cam	99,999999999	10^{-9}
C10	Vàng tươi	99,9999999999	10^{-10}

Còn có những cách khác để phân loại các chất có độ tinh khiết đặc biệt. Chẳng hạn, trong viện nghiên cứu các thuốc thử hóa học và các chất tinh khiết đặc biệt (IREA), người ta đề nghị độ tinh khiết của thành phẩm dựa theo hàm lượng tổng cộng số các tạp chất vi lượng. Ví dụ, đối với SiO_2 hạng tinh khiết đặc biệt người ta xác định được mười tạp chất (Al, B, Ca, Mg, Na, P, Ti, Sn, Pb) và hàm lượng tổng cộng của chúng không vượt quá $1.10^{-5}\%$. Đối với thành phẩm này phải ghi ký hiệu *"t.k.đ.b. $10^{-5}\%$"*. Để đóng gói các thành phẩm có độ tinh khiết cao hoàn toàn không được dùng chai lọ thủy tinh, vì chúng là nguồn gây ra các chất bẩn. Bởi vậy người ta thường dùng các chai lọ bằng polyetlen, tốt hơn nữa nên dùng các chai lọ bằng teflon (chất dẻo –4).

Mặt hàng các chất tinh khiết đưa ra trong sách này được dùng cho các phòng thí nghiệm hóa học thông thường. Bởi vậy ở

đây không đưa ra phương pháp điều chế các chất có độ tinh khiết đặc biệt, trừ những trường hợp mức độ tinh khiết cao để đạt được bằng các thủ thuật đơn giản.

Dưới đây đưa ra một tổng quan ngắn gọn về phương pháp tinh chế dùng cho việc sản xuất hiện đại các thuốc thử.

Sự kết tinh lại

Chiếm vị trí hàng đầu trong tất cả các phương pháp tinh chế các muối, các chất điện ly rắn khác và các hợp chất hữu cơ là sự tinh chế lại. Sở dĩ thế, vì quá trình kết tinh lại đơn giản và có hiệu quả (trong mọi trường hợp, khi tinh chế khô).

Lợi dụng sự tăng độ tan của muối khi đun nóng, có thể thu được dung dịch bão hòa ở nhiệt độ sôi, lọc dung dịch để loại các tạp chất cơ học, rồi làm lạnh thì dung dịch chỉ trở nên quá bão hòa đối với chất chính, trong khi đó các muối – tạp chất có mặt với hàm lượng một vài phần trăm sẽ ở lại trong nước cái. Đó là sơ đồ cơ sở của quá trình kết tinh lại.

Trên thực tế việc tiến hành kết tinh lại phức tạp hơn nhiều, vì đi kèm với nó còn có quá trình kết nối khác làm giảm đáng kể độ hiệu quả của việc tinh chế khi kết tinh. Chẳng hạn, các ion hoặc phân tử tạp chất có thể bị lôi kéo bởi các tinh thể được tạo thành của chất chính (sự hấp lưu, sự bao thể). Cũng không thể tránh được sự hấp phụ ít nhiều các ion tạp chất trên bề mặt của các tinh thể, mặc dù vai trò hấp phụ không lớn lắm khi tạo thành các tinh thể lớn, có bề mặt riêng nhỏ. Sự tạo thành các dung dịch rắn (tính đồng hình) có thể xảy ra khi kích thước của các ion chất chính và các ion tạp chất không chênh nhau quá 10–15% và cả hai chất đều được kết tinh trong một hệ đồng nhất. Khi đó trong quá trình lớn lên của các tinh thể một phần của các ion của muối chính có thể bị thay thế bởi các ion tạp chất. Cũng có thể xảy ra sự hút các ion lạ có kích thước bất kỳ do sự lớn lên của tinh thể xung quanh các ion bị hấp phụ. Vì các ion này không đi vào dung dịch rắn, nên chúng là những lỗ khuyết của mạng tinh thể.

Hoàn toàn dễ hiểu là về nguyên tắc không thể dùng phép kết tinh lại để tách riêng các chất đồng hình. Đôi khi, trong những trường hợp này phải sử dụng đến các biện pháp đặc biệt. Chẳng hạn, khi tinh chế phèn nhôm amoni dùng để chế tạo các rubi laze thì không thể dùng cách kết tinh lại để loại tạp chất Fe^{3+}, vì phèn nhôm amoni và phèn sắt amoni đồng hình với nhau. Ở pH = 2, hệ số tinh chế (*) không vượt quá 10. nhưng nếu khi khử Fe^{3+} đến Fe^{2+}, thì sẽ mất tính đồng hình và hệ số tinh chế đạt đến 100.

Hiệu quả của việc tinh chế chất bằng cách kết tinh lại còn phụ thuộc vào độ tan của nó. Khi độ tan của chất nằm trong giới hạn 5–30%, thì sự tinh chế xảy ra hoàn toàn hơn nhiều so với khi độ tan nằm trong giới hạn 75–85%. Từ đây có thể thấy rằng, sự kết tinh lại sẽ không có lợi khi tinh chế các chất rất dễ tan.

Sự hấp phụ, sự hình thành dung dịch rắn và sự lôi kéo các ion được gọi chung bằng một danh từ là "sự cộng kết". Tuy sự cộng kết có ảnh hưởng xấu đến việc tinh chế chất bằng cách kết tinh lại, nhưng ở những điều kiện khác nó lại là biện pháp có hiệu quả để loại những lượng nhỏ tạp chất (xem mục *"Sự hấp phụ"* và *"Sự kết tủa hóa học"*).

Trong nhiều trường hợp có thể lặp lại nhiều lần quá trình kết tinh lại. Điều đó phụ thuộc vào hệ số phân bố, hệ số này chỉ sự phân bố tạp chất giữa các tinh thể và dung dịch.

$$K = \frac{N_r}{N_l}$$

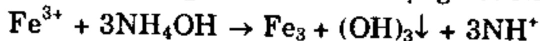
N là phần *mol* tạp chất ở tướng rắn (*r*) hoặc tướng lỏng (*l*). Hệ số này càng nhỏ, thì sự tinh chế kết tinh một lần càng hoàn toàn (vì tạp chất còn lại trong dung dịch nhiều hơn). Có thể tiến hành kết tinh nhiều lần hoặc bằng cách lặp lại quá trình (kết tinh phân đoạn) hoặc dưới dạng một quá trình nhiều nấc

(*) Hệ số tinh chế là tỉ số hàm lượng tạp chất trong sản phẩm chưa tinh chế và hàm lượng tạp chất trong thành phần sau khi tinh chế.

(phương pháp cột kết tinh). Sự nóng chảy vùng sẽ xét ở phần dưới đây là một cách kết tinh lại nhiều nấc.

Sự kết tủa hóa học

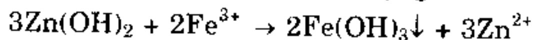
Một trong những phương pháp đơn giản nhất để tách riêng các chất, nhất là để tinh chế các thuốc thử, là chuyển tạp chất (hoặc chất chính) thành kết tủa. Điều đó có thể thực hiện được, nếu khi tác dụng với một thuốc thử thích hợp thì cấu tử bị tách ra của hỗn hợp có thể tạo được hợp chất ít tan, ví dụ để tách tạp chất Fe^{3+} trong NH_4Cl người ta cho tác dụng với NH_4OH:



$$Fe^{3+} + 3NH_4OH \rightarrow Fe_3 + (OH)_3\downarrow + 3NH^+$$

Người ta thường gặp những tập hợp các ion, mà mỗi một trong số chúng có thể phản ứng với thuốc thử (chất làm kết tủa) để cho những chất ít tan. Trong trường hợp này cần phải lợi dụng sự khác nhau về tích số tan (TT) để tạo nên những điều kiện, ở đó các chất điện ly có độ tan lớn nhất (giá trị TT lớn nhất) sẽ ở lại trong dung dịch. Chẳng hạn, muốn tách tạp chất Ba^{2+} trong các số muối Sr^{2+} thì chỉ cần thêm một lượng nhỏ H_2SO_4 vào dung dịch muối cần tinh chế. Nếu chú ý đến $TTBaSO_4 = 0{,}87.10^{-10}$ còn $TTSrSO = 2{,}8.10^{-7}$, thì rõ ràng là $BaSO_4$ ít tan hơn sẽ kết tủa trước tiên và chỉ sau khi đã tách nó hầu như hoàn toàn ra rồi thì H_2SO_4 còn lại mới kết tủa một lượng nào đó Sr^{2+} dưới dạng $SrSO_4$.

Thông thường, người ta sử dụng các tướng rắn để tách các tạp chất dưới dạng kết tủa. Ví dụ, để loại tạp chất Fe^{3+} trong $ZnSO_4$ người ta dùng kiềm để kết tủa hỗn hợp $Zn(OH)_2$ và $Fe(OH)_3$ trong một lượng nhỏ dung dịch, rửa kết tủa bằng nước, rồi chuyển nó vào dung dịch cần tinh chế. Độ tan của $Zn(OH)_2$ và $Fe(OH)_3$ khác nhau nhiều (TTZn(OHZn(OH)2v $= 7{,}1.10^{-18}$, TT Fe(OHFe(OH)3 t $= 3{,}2.10^{-38}$), vì vậy kết tủa $Zn(OH)_2$ tan nhiều hơn sẽ kết tủa Fe^{3+} từ dung dịch dưới dạng $Fe(OH)_3$:



$$3Zn(OH)_2 + 2Fe^{3+} \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 3Zn^{2+}$$

Quá trình này được thực tế tiến hành đến cùng, điều này

thấy rõ từ giá trị hằng số cân bằng [*]

$$K = \frac{TT^3Zn(OH)_2}{^{TT}2Fe(OH)_3} = \frac{(7,1.10^{-18})^3}{(3,2.10^{-38})^2} = 3,5.10^{22}$$

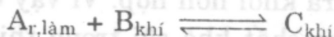
Rất quan trọng còn là những phương pháp tách riêng hai chất. Các phương pháp này dựa trên việc kết tủa một chất khi liên kết đồng thời chất kia vào phức chất tan và bền.

Sự phụ thuộc tính chất của kết tủa vào các điều kiện kết tủa để điều chế các chất tinh khiết đã được V.A.Xôcơn, A.V.Brômbec và các cộng tác viện nghiên cứu.

Hiện nay càng ngày càng sử dụng rộng rãi các chất làm kết tủa hữu cơ, nhờ chúng mà việc tinh chế để loại các tạp chất sẽ tốt hơn, ví dụ kết tủa bằng cupferon hoặc vô cơ: nghĩa là những chất mà khi kết tủa chúng thì sẽ đồng thời cộng kết các tạp chất cần loại. Nhờ phương pháp này mà mức độ tinh chế sẽ đạt được rất cao, mức độ này không đạt được khi kết tủa bình thường. Chẳng hạn, để tinh chế thật sạch dung dịch $ZnSO_4$ khỏi tạp chất As v.v... người ta thêm $Fe_2(SO_4)_3$ vào, sau đó thêm bột nhão $ZnCO_3$. $Fe(OH)_3$, kết tủa xuống sẽ hấp phụ các tạp chất As, P và Sb từ dung dịch.

Các phản ứng chuyển vận

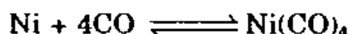
Phương pháp này được sử dụng rộng rãi để điều chế các tinh khiết đặc biệt dùng trong kỹ thuật bán dẫn và điện tử học vô tuyến nguyên tắc của nó là chất rắn hoặc chất lỏng A cần tinh chế khi cho tác dụng theo phản ứng thuận nghịch với chất khí B sẽ tạo thành sản phẩm khí Của, chất Của được chuyển (chuyển vận) sang một bộ phận khác của hệ, ở đó do thay đổi điều kiện nên nó bị phân hủy giải phóng lại chất A tinh khiết:



$$A_{r,làm} + B_{khí} \rightleftharpoons C_{khí}$$

(*) Các phép tính toán này mang tính chất áng chừng, vì đối với các dung dịch muối đậm đặc thì phải thay nồng độ trong các biểu thức tích số tan bằng hoạt độ.

Một ví dụ cổ điển về phản ứng chuyển vận là tinh chế niken kim loại qua cacbonyl của nó (phương pháp Mônđơ). Dùng cacbon oxyt xử lý bột niken ở 45 – 50°.



$$Ni + 4CO \rightleftharpoons Ni(CO)_4$$

$Ni(CO)_4$ ở dạng khí được chuyển sang một bộ phận khác của thiết bị phản ứng, ở đó nó bị phân hủy ở 180 – 200° cho niken tinh khiết, còn CO lại được chuyển trở lại cho quá trình.

Phương pháp các phản ứng chuyển vận được áp dụng để điều chế các đơn chất cũng như hợp chất tinh khiết. Để làm tác nhân chuyển vận thường người ta dùng các halogen, hydrohalogenua, hơi nước, oxy, hydro v.v... Ví dụ, khi điều chế Ni, Cu, Fe, Cr, Si, Ti, Hf, Thuốc, V, Nb, Ta và U tinh khiết đặc biệt người ta dùng iot.

Hướng chuyển vận (từ vùng có nhiệt độ thấp sang vùng có nhiệt độ cao hoặc ngược lại) được quyết định bởi các tính chất nhiệt động (bởi dấu của hiệu ứng nhiệt). Ở các phản ứng phát nhiệt chất được chuyển vận sang vùng nóng hơn, như ở ví dụ tinh chế Ni đã nêu ở trên.

Phương pháp các phản ứng chuyển vận rất thuận lợi cho việc tinh chế để loại những nguyên tố khác về ính chất hóa học với nguyên tố chính. Nó ít thuận lợi cho việc tinh chế các nguyên tố tương tự nhau. Ưu điểm của các phản ứng chuyển vận là có thể tiến hành mọi động tác trong các điều kiện vô trùng, vì các phản ứng này xảy ra trong một thể tích kín và không cần những lượng thuốc thử lớn.

Sự chưng cất và tinh chất

Cơ sở của sự tinh chế các chất bằng cách chưng cất là khi cho bay hơi hỗn hợp các chất lỏng thì hơi thu được thường có thành phần khác, chất dễ sôi ra khỏi hỗn hợp. Vì vậy có thể đuổi được tạp chất và giữ được tạp chất khó sôi trong thiết bị chưng cất. Thường thường người ta gặp những hệ mà khi chưng cất chúng thì tất cả các cấu tử đều bay ra với tỉ lệ không đổi (hỗn hợp đẳng phí). Trong trường hợp này, sự tách riêng rẽ không xảy ra và không thể tinh chế bằng cách chưng cất. Có thể lấy các dung

dịch nước HCl (20,24%). HCl và rượu etylic (95,5% C_2H_5OH) làm ví dụ về các hỗn hợp đẳng phí.

Để điều chế các chất tinh khiết (đặc biệt khi muốn tinh chế triệt để), thay cho sự chưng cất đơn giản người ta thường ưu tiên áp dụng sự tinh cất nghĩa là quá trình trong xảy ra sự kết hợp tự động các quá trình chưng cất và ngưng tụ.

Không đi sâu vào lý thuyết của sự tinh cất, ở đây chúng ta chỉ muốn nói rằng trong cột tinh cất hơi gặp những phân đoạn khác nhau của phần ngưng, khí lỏng, còn một phần cấu tử dễ bay hơi sẽ chuyển từ lỏng sang hơi. Khi đi qua nhiều "đĩa" của cột tinh cất, hơi sẽ giàu cấu tử dễ bay hơi, đến mức khi đi ra khỏi cột thì hơi thực tế chỉ chứa cấu tử đó (hoặc chỉ chứa hỗn hợp đẳng phí). Mức độ tách riêng phụ thuộc vào chỗ hơi nghèo tạp chất đến mức nào so với tướng lỏng. Phép tính toán chỉ ra rằng, ở các cột tinh chất hiện đại trong phòng thí nghiệm với chiều cao 1–2 *một* có thể thực hiện phép tinh chế đến 10^5 lần (hoặc nhiều hơn) trong chất lỏng 10%. Điều đó giải thích tại sao lại sử dụng rộng rãi sự chưng cất và tinh cất trong việc sản xuất các chất tinh khiết. Sự tinh cất không chỉ được áp dụng để tinh chế các thành phẩm lỏng. Người ta còn áp dụng rộng rãi phép tinh cất để tách riêng các khí nén (oxy, nitơ, các khí trơ v.v...).

Trong những năm gần đây, nhờ phép tinh cất người ta đã tinh chế được nhiều chất rắn tương đối dễ bay hơi. Đạ tinh chế thành công nhôm clorua (tách sắt), lưu huỳnh (tách selen) $SiCl_4$ Zn, Cd, $SbCl_3$. Hàm lượng các tạp chất giảm xuống đến 10^4 thậm chí đến 10^{-7}%. Như vậy, phép tinh cất có thể liệt vào những phương pháp cực kỳ có hiệu quả những quá trình tinh chế triệt để. Người ta còn tiến hành có hiệu quả những quá trình tinh chế theo phép chưng cất ở nhiệt độ thấp, khi nhiệt độ tăng thì chất cần tinh chế sẽ càng bị bẩn bởi vật liệu chế tạo thiết bị.

Sự chiết

Từ mấy chục năm nay, người ta đã áp dụng phương pháp chiết để tách riêng các chất, đặc biệt là trong hóa học phân tích.

Nhưng chỉ trong thời gian gần đây nó mới dc chú ý nhiều trong việc điều chế các tinh khiết và siêu tinh khiết. Phương pháp chiết dựa trên việc tách một trong các cấu tử của dung dịch nhờ một dung dịch môi hữu cơ không trộn lẫn với dung dịch. Cấu tử bị chiết được phân bố giữa dung dịch và lớp dung môi hữu cơ theo một tỉ lệ phụ thuộc vào hệ số phân bố:

$$K = \frac{C_{h\ cơ}}{C_{d\ dịch}}$$

Các ưu điểm của phương pháp chiết là:

a) Có thể tiến hành chiết từ những dung dịch vô cùng loãng (nếu hệ số phân bố đủ lớn);

b) Khi chiết không xảy ra sự cộng kết và có thể tách chất được chiết ra một cách định lượng dưới dạng tinh khiết;

c) Phương pháp chiết cho phép tách riêng được những chất mà bằng các phương pháp khác không thể tách riêng được, ví dụ khi tinh chế các muối uranyl để loại các tạp chất Fe, B, Mo, vv...

Trong đa số trường hợp, bị chiết là hợp chất của các cation với các thuốc thử hữu cơ (dithizon, oxin vv...). Các dung môi hữu cơ thường là ete dietylic, clorofom, các amin và các este, đặc biệt là tributylphotphat.

Sự nóng chảy vùng

Phương pháp tinh chế này dựa trên sự khác nhau về độ tan của tạp chất trong chất rắn và trong thể nóng chảy. Mẫu chất rắn (ví dụ thỏi kim loại cần tinh chế) được di chuyển chậm qua một vùng đốt nóng hẹp, khi đó xay ra sự nóng chảy từ từ những phần riêng biệt của mẫu nằm ở một thời điểm xác định trong vùng đốt nóng. Các tạp chất trong mẫu. Sau khi kết thúc sự nấu chảy chúng sẽ tập trung ở phần cuối mẫu. Thường thường sự nóng chảy vùng được lặp lại nhiều lần. Đôi khi mẫu được dịch chuyển qua một số vùng đốt nóng, vì thế có thể rút ngắn thời gian tinh chế đi nhiều lần.

Ưu điểm của sự nóng chảy vùng là thiết bị đơn giản, nhiệt độ tiến hành quá trình tương đối thấp (so với sự tinh cất), hiệu quả tinh cất cao. Bằng cách này chẳng hạn người ta đã tinh chế gecmani đến hàm lượng tạp chất khoảng $10^{-8}\%$. Cứ mỗi năm lại có một số lớn chất (dùng vào các mục đích quan trọng nhất) được tinh chế bằng phương pháp nóng chảy vùng. Có thể tinh chế với kết quả tốt các sản phẩm vô cơ và hữu cơ. Mặc dù vậy, sự nóng chảy vùng không phải lúc nào cũng được áp dụng có kết quả. Tương đương như sự kết tinh phân đoạn không có hiệu quả khi tinh chế các muối cùng kết tinh đồng hình, sự nóng chảy vùng cũng không áp dụng được nếu như hai kim loại tạo thành các dung dịch rắn. Ví dụ, không thể tách được vàng ra khỏi bạc bằng phương pháp nóng chảy vùng.

Nguyên tắc tương tự còn là cơ sở của cái gọi là phương pháp tách Sokhranxki. Sự nóng chảy vùng ở nhiệt độ thấp là một kiểu đáng được lưu ý của quá trình này. Nó được áp dụng để tinh chế triệt để các chất lỏng ở nhiệt độ gần điểm hóa rắn của chúng.

Sự trao đổi ion và sự hấp thụ

Sự trao đổi ion cũng là một trong số các phương pháp tách riêng có hiệu quả, đặc biệt là được áp dụng để tinh chế triệt để một số chất. Việc tách riêng được tiến hành nhờ những nhựa trao đổi ion, chúng là các hợp chất hoặc co phân tử chứa các nhóm H^+ hoặc HO^- có khả năng phản ứng (cationit hoặc anionit). Khi cho dung dịch chất điện ly đi qua nhựa, thì xảy ra sự trao đổi các ion kim loại hoặc gốc axit với H^+ hoặc HO^-. Điều này cho phép ví dụ chuyển muối thành axit, đặc biệt đã được sử dụng để điều chế axit peiodic HIO_4 tinh khiết từ dung dịch natri peiodat $NaIO_4$.

Đáng được lưu ý là ngoài các nhựa trao đổi ion thông thường còn có thể sử dụng than đã được oxy hóa, điều chế bằng cách dùng axit nitric hoặc các chất oxy hóa khác để xử lý than. Khác với than hoạt tính là anionit, than đã được oxy hóa có tính chất

của cationit. Nó có khả năng chọn lọc xác định: chẳng hạn từ dung dịch chứa Ca^{2+} và NH^{+}_{4} nó hấp thụ hầu hết (đến 98%) Ca^{2+}. Điều đó cho phép sử dụng nó một cách có kết quả để tinh chế nhiều muối. Từ dung dịch NaCl có thể loại hoàn toàn Mg^{2+}; có thể tinh chế được dung dịch của muối Mg^{2+}, Ca^{2+} và Zn^{2+} để loại Cu^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+} v.v... dùng 10*g* than được oxy hóa có thể loại được các tạp chất vi lượng trong 20*l* dung dịch muối 10–30% đó là một biện pháp có rất nhiều triển vọng.

Khả năng tác nhân hấp phụ các tạp chất này hay tạp chất khác phụ thuộc chủ yếu vào chỗ tạp chất đó nằm ở dạng hợp chất nào. Vì thế, trong những năm gần đây người ta thường chuyển các ion tạp chất, chẳng hạn thành các phức chất dietyldithiocacbaminat, rồi tiếp đó cho hấp thụ chúng trên than, như vậy sẽ thu được các kết quả rất tốt, giảm hàm lượng các tạp chất xuống đến $10^{-5} - 10^{-6}$%. Phương pháp này đã được thử nghiệm có kết quả đối với một số lớn muối.

Để kết luận chúng ta xét vấn đề về khả năng điều chế các chất tinh khiết tuyệt đối.(*)

Trước hết cần nhấn mạnh rằng, về ý nghĩa thực tế, thì độ tinh khiết của chất là một khái niệm tương đối, tùy thuộc vào công dụng của chất. Chẳng hạn, trong đời sống người ta gọi nước thông thường là tinh khiết và khi cần người ta cũng liệt nước cất vào phạm trù đó, vì trong nhiều trường hợp sử dụng thì nước là một chất hóa học. Trên thực tế, nước cất hoàn toàn chưa phải là tinh khiết. Nó chứa những khí tan, bụi bặm, những lượng nhỏ các muối và axit silisic từ thủy tinh đi ra. Nước này không những không thể dùng làm mẫu chuẩn về độ tinh khiết, mà thậm chí cũng không thể sử dụng được trong nhiều thí nghiệm quan trọng (xác định độ dẫn nhiệt, điều chế các vật liệu bán dẫn v.v...).

(*) Chúng ta không xét các phương pháp khác tinh chế các chất như sự điện phân, điện thẩm tích, phương pháp hấp thụ tạo phức, phương pháp hydrua v.v...

Thường người ta định nghĩa chất tinh khiết là chất đồng nhất về mặt vật lý và hóa học, có một tổ hợp xác định các tính chất cố định và không bị thay đổi khi tiếp tục tinh chế nó bằng các phương pháp hoàn hảo nhất. Nhưng định nghĩa này không phải là không có nhược điểm, vì việc đánh giá độ tinh khiết còn tùy thuộc đáng kể vào trình độ phát triển của kỹ thuật. Hàm lượng tạp chất trong các thành phẩm *t.k.đ.b.* được xác định bằng phần trăm triệu của phần trăm tỷ. Đứng trên quan điểm sử dụng thực tế có thể coi các thành phẩm như thế là hoàn toàn tinh khiết. Trên thực tế thế nào là tạp chất $3.10^{-8}\%$? Điều đó có nghĩa là cứ 30 tỷ nguyên tử của chất thì có một nguyên tử tạp chất [*]

Một thí nghiệm bất kỳ với các chất có độ tinh khiết cao như thế đòi hỏi phải cực kỳ thận trọng và phải có những biện pháp kỹ lưỡng nhất để ngăn ngừa những chất bẩn có thể đi vào thành phẩm. Một sự sơ xuất dù là nhỏ nhất cũng sẽ làm giảm đáng kể độ tinh khiết của thành phẩm. Chẳng hạn, nếu nghiền thành phẩm trong cối mã não mà hàm lượng Cu tăng từ 6.10^{-8} đến $1.10^{-7}\%$, thì có nghĩa là đã tăng lên hai lần. Nếu tiến hành phân tích HNO_3 hoặc HCl tinh khiết nhất trong khí quyển không khí (chứ không phải trong hộp với không khí đã được lọc sạch một cách đặc biệt), thì cũng đủ để cho hàm lượng Ca, Mg, Fe, Ni, Pb, và các tạp chất khắc tăng lên trọn một bậc. Nền biết rằng việc khó khăn nhất là tinh chế chất để loại những chất bẩn "thông thường" đã kể ra ở trên. Sở dĩ thế là vì có rất nhiều thí nghiệm, nước, bụi bặm trong không khí và quần áo đều có thể đưa những lượng chất bẩn rất nhỏ vào thành phẩm đã tinh chế. Ngay cả những thuốc đã trang điểm mà thực nghiệm viên dùng (phấn, sáp môi) cũng có thể làm giảm chất lượng của thành phẩm có độ tinh khiết cao, vì nó sẽ bị bẩn bởi kẽm, magiê v.v...

---

[*] Hình như chúng ta đã tiến gần đến độ tinh khiết lí tưởng. Nhưng sự tính toán đơn giản cho thấy là, ví dụ $1mm^3$ gecmani với độ tinh khiết đó vẫn còn chứa đến 16 tỷ nguyên tử tạp chất.

Lượng tạp chất cho phép trong chất đã tinh chế càng nhỏ, thì việc loại những tạp chất đó càng phức tạp và khả năng bẩn càng lớn. Khó loại gần đến những "vết" bẩn cuối cùng, chúng ta sẽ gặp một điều kỳ lạ: chất càng trở nên tinh khiết, thì các chất của nó càng bị biến đổi mạnh. Người ta biết rõ rằng các tính chất bán dẫn của gecmani chỉ thể hiện khi hàm lượng các tạp chất nhỏ hơn 10^{-7}%.

Có một điều người ta ít chú ý đến là khi sấy khô chất thật cẩn thận, nghĩa là khi đuổi đến những vết cuối cùng nước hấp thụ, thì các hằng số hóa lý sẽ biến đổi một cách đáng kể. Khi làm khô rượu metylic bằng anhydrit photphoric trong vòng chín năm, thì nhiệt độ sôi của rượu không phải là 66 mà là 120°. Khi sấy khô tương tự một chất đã được nghiên cứu kỹ, chẳng hạn thủy ngân kim loại, thì nhiệt độ sôi của thủy ngân từ 358 được nâng lên 425°. Nhưng nếu cho các chất đó tiếp xúc tức thời với không khí ẩm thì cũng đủ để cho nhiệt độ sôi của chúng trở lại giá trị bình thường.

Do đó, nếu như có tìm được cách điều chế các tinh chất nào (kể cả hơi ẩm), thì trên thực tế cũng không thể làm việc với chúng được. Sự tiếp xúc dù là nhanh nhất với không khí cũng làm cho độ tinh khiết lý tưởng trở nên không lý tưởng. Hơn nữa, thậm chí nếu bảo quản được chất "tinh khiết lý tưởng" trong ampun hàn kín, thì ngoài sự nhiễm bẩn không thể tránh khỏi được bởi vật liệu làm ampun, vẫn còn phải va chạm với một số nguy hiểm nữa. Mọi người đều biết rằng, các tia vũ trụ chiếu xuống mặt hành tinh của chúng ta có thể gây ra một số quá trình hạt nhân. Ví dụ trong mẫu gali tinh khiết nhất cũng dần dần xuất hiện tạp chất geemani. Độ phóng xạ β không đáng kể của kali cũng không tránh khỏi làm xuất hiện tạp chất canxi trong một hợp chất bất kỳ của kali.

Như vậy, ngoài những khó khăn vô cùng to lớn khi điều chế các chất tinh khiết tuyệt đối ra, trên thực tế cũng không thể làm việc với chúng được và khi bảo quản (thậm chí trong cả chính quá trình tinh chế) vẫn dần xuất hiện các tạp chất trong chúng.

Do đó không nên có ý định điều chế các thành phẩm "tinh khiết lý tưởng". Những điều đó quyết không thể loại bỏ vấn đề về sự cần thiết phải tiếp tục hoàn thiện những phương pháp điều chế các chất siêu tinh khiết lớn hơn hiện nay. Ngay bây giờ cũng đòi hỏi phải giảm hàm lượng của một số tạp chất xuống đến $1.10^{-10}\%$ và không nghi ngờ gì nữa trong tương lai những đòi hỏi đó còn có khả năng tăng cao hơn.

Có một vấn đề rất quan trọng hiện nay đang đặt ra trước các nhà bác học là vấn đề kiểm tra độ tinh khiết của các chất siêu tinh khiết. Những phương pháp hoàn thiện nhất của kỹ thuật hiện đại, bao gồm cả phép nhân tích hoạt hóa và phép phổ khối cũng chưa phải lúc nào cũng kiểm tra được chất lượng của các chất có độ tinh khiết cao. Sở dĩ thế là vì những lượng tạp chất đáng kể có thể đi vào chất cần phân tích trong quá trình chuẩn bị mẫu phân tích, khi tiếp xúc với dụng cụ hóa học, với không khí v.v...

Để thấy được một cách đầy đủ hơn những khó khăn đang đứng trước con đường điều chế những chất tinh khiết đặc biệt, cũng cần phải nói thêm rằng đối với một số thí nghiệm vật lý chất đem sử dụng không những không được chứa các tạp chất nguyên tố lạ, mà còn phải "tinh khiết về mặt đồng vị", nghĩa là chỉ gồm một đồng vị. Ví dụ, không phải chỉ đơn thuần cần "sắt tinh khiết đặc biệt", mà là phải "^{56}Fe tinh khiết đặc biệt". Dĩ nhiên là khi điều chế những chất như thế khó khăn sẽ tăng lên rất nhiều, vì còn phải lo ngại cả "sự bẩn đồng vị".

AGON

Argon *Argon* *Argon*

Ar TLPT 39,95

Tính chất

Agon là chất khí không màu, tỷ trọng 1,3786 (đối với không khí). Ở −185,87° nó chuyển sang trạng thái lỏng, ở −189,4° nó hóa rắn. Ở điều kiện bình thường 1*l* agon nặng 1.78364g. Không khí chứa 0,93% Ar.

Trong phòng thí nghiệm, agon được dùng để tạo môi trường trơ. Trên thị trường nó được chứa trong các bình bằng thép (bình màu đen có vạch màu xanh với dòng chữ đề màu xanh "*Agon kỹ thuật*").

Điều chế và tinh chế

Phương pháp điều chế agon trong phòng thí nghiệm dựa trên việc tách nó ra từ không khí. Để làm điều đó, người ta dùng đồng đốt nóng để kết hợp với oxy của không khí, sau đó, làm khô không khí bằng P_2O_5, rồi cho khí đi qua canxi hoặc magiê kim loại đốt nóng để kết hợp với nitơ và oxy. Phương pháp này tốn rất nhiều công sức.

Agon kỹ thuật được tinh chế để đổi tạp chất oxy và nitơ. Người ta cho khí đi qua đồng hoạt tính đã đốt nóng (xem mục "*nitơ*", cách điều chế), rồi cho đi qua canxi kim loại ở nhiệt độ 400–500°. Khí được tinh chế bằng cách này chỉ còn lẫn các khí trơ khác và có thể đem dùng vào nhiều mục đích.

Có thể điều chế một lượng lớn agon rất tinh khiết nhờ những thiết bị phòng thí nghiệm có hiệu xuất vài chục lít Ar trong 1 giờ.

AMIĂNG DÙNG CHO CHÉN GÚT

Tính chất

Amiăng tinh khiết là loại sợi trắng mịn, đôi khi có màu hơi xám hay lục.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm dùng cho công tác thí nghiệm (theo ĐKKT 123–52) như sau (%):

Tạp chất	*"đối với loại chén Gút" %*	*"Loại sợi" %*
Chất tan được trong axit clohydric	1	2
Chất tan được trong nước	1	3
Hao hụt khi nung	1	2

Điều chế

Để điều chế dạng thành phẩm hạng tinh khiết, người ta đã nghiên cứu ra được phương pháp sau đây:

1. Lấy một cốc sứ dung tích 5*l*, cho vào đó 500*g* amiăng sợi, đổ thêm dung dịch chứa 500*g* NaOH trong 3*l* nước; lấy một miếng thủy tinh đậy cốc lại và đun nóng hỗn hợp trên nồi cách thủy ở 60–70° trong bốn đến năm ngày. Đem lọc hút khối vừa thu được, rửa bốn lần với nước, đun sôi với nước, rồi lại lọc hút và rửa năm lần với nước.

Sau đó, lại cho amiăng này vào cốc sứ và lặp lại ba lần trong qui trình trên, nhưng đáng lẽ dùng dung dịch NaOH thì lần đầu dùng dung dịch chứa 650*ml* HCl, t.l.riêng 1,19.sau đó, đem rửa amiăng, lọc hút và kiểm tra độ tinh khiết của nó. Nếu thành phẩm đã tinh khiết thì cho nó vào bát sứ, sấy và nung ở 1000°, sau đó cho vào lọ, phủ lớp giấy để che bụi và để yên trong hai đến ba ngày; khi ấy nhờ độ ẩm của không khí nó dịu đi và có tính đàn hồi cần thiết. Thu được vào khoảng 170*g* (35%).

2. Có thể điều chế thành phẩm có phẩm chất kém hơn, nhưng đơn giản hơn từ amiăng sợi dài thông thường, bán ngoài thị trường. Muốn vậy, đun 250*g* amiăng này với dung dịch chứa 100*ml* HCl, t.l.riêng 1,19 trong 150*ml* nước trong hai ngày. Xong đem lọc hút, rửa hết ion Chai lọ và sấy khô ở 40–50°. Thu được 200*g* (80%).

AMONI AXETAT

Ammonium aceticum	*Ammonium acetate*	*Ammoniumacetat*

NH_4CH_3COO TLPT 77,08

Tính chất

NH_4CH_3COO là chất tinh thể không màu, gồm những tinh thể nhỏ hình kim cực kỳ hao nước. T.l.riêng 1,073 g/cm^3. T chảy 114^0, ở nhiệt độ cao hơn nó bị phân hủy tạo thành axetamit:



$$NH_4CH_3COO = CH_3COONH_2 + H_2O\uparrow$$

Nó tan rất dễ trong nước(58,6% ở 40), tan được trong rượu etylic.

Điều chế

Thêm dung dịch NH_4OH 10% vào CH_3COOH 80%, làm lạnh nước và khuấy mạnh cho đến khi chất lỏng sặc mùi amoniac. Nếu cần thì lọc dung dịch, rồi cô đến nồi cách thuỷ đến khi xuất hiện ván tinh thể. Lọc hút các phiếu tinh thể trên phễu lọc Busne rồi cho ngay vào bình đậy thật kín.

AMONIAC BROMUA

Ammonium Bromatum — *Ammonium bromide* — *Ammonium bromid*

NH_4Br TLPT 97,965

Tính chất

NH_4Br là những tinh thể hình lăng trụ không màu. t.l.riêng 2,327. Nếu muối ở trạng thái tinh khiết thì nó bền khi để ra ngoài ánh sáng và không khí. Bị phân hủy khi đun nóng. Dễ tan trong nước, ít tan trong rượu.

Bảng 1 – *Độ tan NH_4Br trong nước*

t°C	NH_4Br	t°C	NH_4Br
–17	32,1	40	17,3
0	37,3	50	48,5
10	39,8	55	50,4
15	41,1	75	53,6
25	43,9	100	57,4
30	44,8		

Bảng 2 – *Tỷ trọng các dung dịch nước NH_4Br*

NH_4Br %	d_4^{18}	NH_4Br %	d_4^{18}
1	1,0043	14	1,0822
2	1,0160	18	1,1081
4	1,0215	22	1,1352

6	1,0332	26	1,1635
8	1,451	30	1,1933
10	1,0572	34	1,2247

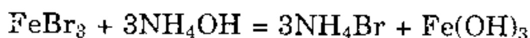
Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4454–48, thành phẩm phải chứa ít nhất 96,5% NH_4Br. Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm NH_4Br như sau (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,002	0,005	0,01
Bã không bay hơi	0,01	0,05	0,2
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01	0,02
Clorua (Cl)	0,05	0,2	0,8
Iodua (I)	0,02	0,05	0,1
Sắt (Fe)	0,0002	0,0005	0,001
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,0005	0,001
Độ axit (qui ra HBr)	0,01	0,03	0,05

Điều chế

1. Thành phẩm dùng làm thuốc thử có thể điều chế từ sắt bromua kỹ thuật:



$$FeBr_3 + 3NH_4OH = 3NH_4Br + Fe(OH)_3$$

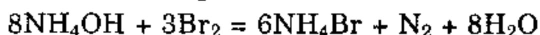
Muốn vậy đổ vào dung dịch chứa 600*g* sắt bromua kỹ thuật loại 62% trong 150*ml* nước nóng một lượng 50–70*ml* nước amoniac (t.l.riêng 0,91).

Đun sôi hỗn hợp, cho thêm vào một dung dịch chứa 0,5*g* $Ba(OH)_2$ trong 5*ml* nước và thử để kiểm tra không có sunfat trong dung dịch (khi cho HCl, t.l.riêng 1,12 và 5% $BaCl_2$ vào một mẫu dung dịch rồi lọc, ta phải được một chất nước màu trắng đục hơi giống màu đá mắt mèo). Để yên chất lỏng một thời gian rồi lọc, rửa kết tủa từ 2 đến 3 lần với nước cất và chưng cách thủy nước lọc cho đến khi có t.l.riêng 1,20–1,26 (ở 80°).

Làm nguội dung dịch đến 40 –45° và đổ thêm vào đó nước amoniac cho đến khi có môi trường kiềm yếu (thử với phenolphthalein) và sau đó đổ thêm 0,5*ml* dung dịch 30% H_2O_2. thử lại để kiểm tra sắt đã hoàn toàn kết tủa: lấy 5*ml* dung dịch đem thử với $K_4Fe(CN)_6$ và K_3 $Fe(CN)_6$ và K_3Fe $(CN)_6$, không thấy có màu chàm hiện ra. Nếu trường hợp trong dung dịch có ion Ca^{2+} thử định tính với $(NH_4)_2C_2O_4$) thì cho thêm 10*ml* dung dịch 10% $(NH_4)_2CO_3$. Lấy một mẫu dung dịch đem thử với $(NH_4)_2S$ để phát hiện các kim loại nặng. Trong trường hợp có chúng thì cho vào dung dịch 1*ml* $(NH_4)_2S$ và khấy đều; sau 30–40 phút đem lọc.

Thành phần lọc trong suốt đem cho bốc hơi cho đến khi nào chỉ còn lại một ít nước trên lớp tinh thể. Làm nguội hỗn hợp, lọc hút tinh thể và rửa chúng với 5*ml* nước cất. Sấy khô tinh thể ở nhiệt độ 100 –110° trong 2 giờ, rồi nghiền nhỏ và đựng vào bình kín. Thụ được khoảng 300*g* NH_4Br *(t.k.p.t.)* (80%). Nếu hàm lượng Ca, kim loại nặng và sunfat có trong thành phẩm không gây tác hại gì quá trình điều chế có thể đơn giản hơn rất nhiều, vì khi ấy có thể bỏ qua khâu tách các ion Ca^{2+}, SO_4^{2+}, SO_4^{2} và kim loại nặng.

2. Có thể điều chế thành phẩm từ amoniac và brom.

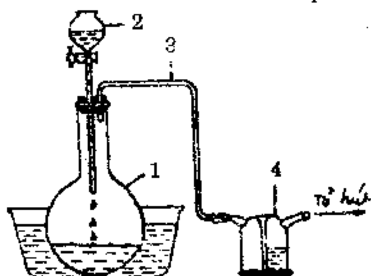


$$8NH_4OH + 3Br_2 = 6NH_4Br + N_2 + 8H_2O$$

Đổ vào bình cầu một dung tích 2*l* (h.1) 570 – 580*ml* dung dịch 20% NH_4OH (*t.k.* có trọng lượng riêng 0,923) bình cầu có nắp phễu giọt 2 và ống dẫn khí 3, đặt trong chậu nước lạnh. Ống dẫn 3 nối với bình rửa 4 đựng nước. Mở khóa phễu từ từ để cho từng giọt brôm (350*g*) rơi vào bình phản ứng. Những giọt brôm khi phản ứng sẽ tạo ra tiếng rắc rắc, đồng thời hơi NH_4Br làm thành lớp sương mù trong bình cầu; một phần hơi này cùng với thành phẩm amoniac và nitơ thoát ra theo ống dẫn vào bình rửa 4.

Khi phản ứng kết thúc, chất nước trong bình cầu phải có môi trường kiềm mạnh, nếu không được như thế phải đổ thêm amoniac. Không được lấy thừa brom, vì nó sẽ *tạo thành chất nổ nitơ bromua*. Chuyển sản phẩm trong bình rửa 4 vào bình cầu 1 và để yên trong hai đến 3 ngày đêm. Nếu tinh thể xuất hiện thì cho thêm một ít nước để hòa tan chúng. Cần chú ý theo dõi sao

cho chất nước được trọng suốt và chứa amoniac. Cần thiết phải để yên lâu như thế để trọng lượng phức chất không màu vừa được tạo thành từ brom và amoni bromua sẽ bị phân hủy hoàn toàn, phức này chỉ phản ứng chậm với amoniac. Phản ứng được xem như đã kết thúc khi nhỏ vài giọt H_2SO_4 vào mẫu dung dịch thì màu vàng biến mất. Đem lọc dung dịch, chưng cách thủy cho đến khi nào chỉ còn lại một ít nước trên lớp tinh thể; làm nguội và lọc hút tinh thể.



Hình 1. Dụng cụ để điều chế amoni bromua

1. Bình phản ứng; 2. Phễu giọt; 3 Ống dẫn; 4. Bình rửa.

3. Có thể điều chế NH_4Br bằng cách thêm từ từ NH_4OH lấy đủ vào HBr tinh khiết và cho bốc hơi dung dịch cho đến khi kết tinh.

AMONI CACBONAT

Ammonium carbnicum	*Ammonium carbonate*	*Ammonium carbonat*

$(NH_4)_2\ CO_3.\ H_2O$ TLPT 114, 107

Tính chất

$(NH_4)_2CO_3.\ H_2O$ là chất dạng tinh thể, sắc múi amoniac. Để ra ngoài không khí dần vẻ óng ánh và chuyển thành amoni hydrocacbonat và amoni cacbaminat. Khi đun nóng đến 70°, dung dịch $(NH_4)_2CO_3$ bị phân tích thành NH_3 và CO_2. Muối khô bị phân hủy ở nhiệt độ gần 58° thành NH_3, CO_2 và H_2O.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 3770– 47, bất kỳ hạng thành phẩm nào cũng phải chứa ít nhất 28% NH_3.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các thành phẩm $(NH_4)_2CO_3$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,002	0,005	0,01
Bã không bay hơi	0,002	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,0005	0,001	0,003
Lưu huỳnh tổng cộng (qui ra SO_4)	0,003	0,005	0,01
Thioxyanat (CNS)	0,005	0,005	0,01
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,0005	0,001
Sắt (Fe)	0,0001	0,0003	0,0005

Ngoài ra, còn phải thử để kiểm tra trong thành phẩm *không có chất hữu cơ*. Lấy 1*g* thành phẩm cho vào chén sứ, hòa tan với 5*ml* HNO_3 (*t.k.h.h.*t.l.riêng 1,15) và chưng cách thủy dung dịch khô. Kết tủa thu được phải có màu trắng tinh.

Thành phẩm bán ngoài thị trường mang tên "amoni cacbonat thành phẩm" là hỗn hợp amoni hydrocacbonat và amoni cacbaminat. Độ tan ở 20° ≈ 23%

Điều chế

Lấy một phần "amoni cacbonat thành phẩm" và bốn phần NH_4OH đậm đặc theo trọng lượng, cho vào bình đậy kín, để yên trong thời gian hai ngày đêm ở 20–25^0, sau đó, gạn lấy dung dịch và làm lạnh. Tinh thể tác ra lúc đầu nửa trong suốt, nhưng liền sau đó biến thành những tinh thể hình kim sáng chói $(NH_4)_2CO_3 . H_2O$. Lọc hút ngay tinh thể và phơi ngoài không khí ở nhiệt độ phòng trong hai giờ, xong cho vào bình đậy thật kín.

Làm bão hòa dung dịch nước cái bằng khí amoniac và sau đó cho vào một nửa thể tích rượu, ta có thể thu thêm được một lượng thành phẩm hạng *t.k.p.t.*

AMONIAC CLORUA

Ammonium chloratum — *Ammonium chloride* — *Ammoniumchlorid Chlorammonium*

NH_4Cl TLPT 53,497

Tính chất

NH_4Cl là những tinh thể hệ lập phương (*). T.l. riêng 1,53, dễ tan trong nước, khó tan trong rượu. T chảy 400^0 (khi đun nóng trong ống hàn kín). Ở $337,8^0$ phân ly thành NH_3 và HCl, những chất này bay lên tạo thành "khói" trắng dày đặc. Đó là những tinh thể NH_4Cl rất nhỏ (có kích thước $6,2.10^{-5}$ *cm*).

Bảng 3 – *Độ tan NH_4Cl trong nước.*

t^0C	NH_4Cl %	t^0C	NH_4Cl %
−16	19,4	60	35,6
0	23,0	70	37,6
10	25,0	80	39,6
20	27,1	90	41,6
30	29,3	100	43,6
40	31,4	110	45,6
50	33,5		

Bảng 4 – *Tỷ trọng các dung dịch nước NH_4Cl*

NH_4Cl %	d_4^{20}	NH_4Cl %	d_4^{20}
1	1,0013	14	1,0401
2	1,0045	16	1,0457
4	1,0107	18	1,0512
6	1,0168	20	1,0567
8	1,0227	22	1,0621
10	1,0286	24	1,0674
12	1,0344	26	1,0726

(*) Khi kết tinh NH_4Cl từ dung dịch có chứa axit pectic nó tạo thành tinh thể có chiều dài đến 650mm và nặng đến 265g (F.Erlich, Z.anorg. Chem. 203, 31, 1931).

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 3773–47, bất kỳ hạng thành phẩm nào cũng phải chứa ít nhất 98,5% NH_4Cl.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm như sau (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,002	0,005	0,01
Bã không bay hơi	0,005	0,02	0,06
Photphat (PO_4)	0,0005	0,001	0,002
Sunfat (SO_4)	0,002	0,005	0,02
Thioxyanat (CNS)	0,001	0,005	0,01
Asen (As)	0,00001	0,00005	0,0001
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,0005	0,001
Sắt (Fe)	0,00025	0,0005	0,001
Canxi và magiê ($CaO + Mg_2P_2O_7$)	0,002	0,003	0,01

Ngoài ra còn phải kiểm tra thành phẩm như sau:

1. *Hàm lượng các chất hữu cơ.* Hòa tan trong chén sứ 1g thành phẩm trong 5*ml* HNO_3 (*t.k.h.h.*, t.k.p.t.l.riêng 1,15). Chưng cách thủy dung dịch đến khô, bã thu được phải có màu trắng tinh.

2. *Môi trường dung dịch nước.* Lấy 5 ± 0,01 *g* thành phẩm và 50*ml* nước pha thành dung dịch, nhỏ thêm vào đó một giọt dung dịch rượu 0,2% metyl đỏ. Thành phẩm được công nhận thuốc thử, nếu màu đỏ vừa hiện ra sẽ chuyển thành màu vàng khi cho thêm vào đó dung dịch 0,01 *N* NaOH với một lượng không quá.

2ml đối với thành phẩm hạng *t.k.h.h.* hay *t.k.p.t.*

4ml đối với thành phẩm hạng *t.k.*

Điều chế

1. NH_4Cl tinh khiết hóa học có thể điều chế bằng cách kết tinh lại omoni clorua kỹ thuật; tuy nhiên điều đó chỉ thực hiện được hàm lượng các tạp chất bay hơi trong amoni clorua kỹ

thuật có ít. Đun sôi dung dịch chứa 150*g* amoni clorua trong 225*ml* nước cất. Đổ thêm NH_4OH để có môi trường kiềm rồi tiếp tục đun sôi thêm mấy phút nữa lọc kết tủa $Fe(OH)_3$ qua giấy lọc gấp(*). Ướp lạnh nước lọc trong một đêm. NH_4Cl kết tinh thành thể nhỏ, đem lọc hút và rửa với một ít nước cất giá lạnh, rồi phơi trên tấm kính ở nhiệt độ phòng. Thu được 50*g* thành phẩm hạng *t.k.h.h.* Cô nước cái cho đến khi còn lại một nửa thể tích sẽ thu được thêm một lượng thành phẩm nữa (hạng tinh khiết).

2. Có thể điều chế thành phẩm hạng tinh khiết bằng cách trung hòa amoniac. Đổ vào cốc 150*ml* dung dịch 25% NH_4OH *(tinh khiết),* ướp lạnh bằng nước hay tuyết; từ từ đổ 300*ml* axit clohydric (*tinh khiết,* t.l. riêng 1,12) vào dung dịch trung hòa. Nếu sau khi đổ hết axit, do bay hơi mà một phần amoniac bị mất đi và dung dịch có môi trường axit thì đổ thêm một ít NH_4OH vào để được môi trường kiềm yếu. Đun sôi dung dịch, lọc, cô cho đến khi được một lớp màng muối và sau đó tiến hành như phương pháp 1.

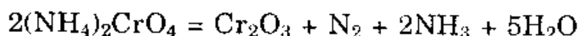
AMONI CROMAT

Ammonium	*Ammonium*	*Ammonium*
Chromicum	*Chromate*	*chromat*

$(NH_4)_2CrO_4$ TLPT 152,09

Tính chất

$(NH_4) + 2CrO_4$ là những tinh thể hình kim vàng ánh. T.l. riêng 1,9. dễ tan trong nước (28,7% ở 0°). Khi để lâu ngoài không khí hay phơi khô muối bị mất một phần amoniac và biến thành $(NH_4)_2Cr_2O_7$. khi đun nhanh, $(NH_4)_2CrO_4$ bị phân tích và bốc cháy:



$$2(NH_4)_2CrO_4 = Cr_2O_3 + N_2 + 2NH_3 + 5H_2O$$

Muối độc và khi rơi vào tay có thể gây đau.

(*) Có một tác giả dùng amoni sunfua để kết tủa sắt, điều đó tác hại tới chất lượng sản phẩm thu được, vì (NH4)2S dễ bị oxy hoá thành amoni sunfat, một tạp chất khó tinh chế.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

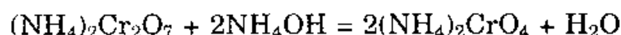
Theo TCQG 3774–47, thành phẩm hạng *t.k.p.t.* phải chứa ít nhất 99,5% $(NH_4)_2CrO_4$ còn hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất 99,0%

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $(NH_4)_2CrO_4$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,003	0,005
Kim loại kiềm (dưới dạng sunfat)	0,2	0,4
Clorua (Cl)	0,001	0,004
Sunfat (SO_4)	0,015	0,05
Canxi (Ca)	0,004	0,01

Điều chế

Để điều chế thuốc thử tinh khiết, người ta đã tìm ra được phương pháp sau đây:

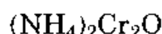


$$(NH_4)_2Cr_2O_7 + 2NH_4OH = 2(NH_4)_2CrO_4 + H_2O$$

Trung hòa dung dịch chứa 600g $(NH_4)_2Cr_2O_7$ trong 1*l* nước bằng dung dịch 15–20% NH_4OH cho đến khi màu dung dịch từ da cam chuyển sang vàng, sau đó để dung dịch nguội đến $+5^0$, đem lọc hút tinh thể vừa tác ra. Rửa và phơi khô ở nhiệt độ phòng (đồng thời trộn đều). Hiệu suất 80%.

AMONI BICROMAT

Ammonium bichronucum	*Ammonium bichromate*	*Ammonium bichromat*
		Bichromsaures ammonium



$(NH_4)_2Cr_2O$ TLPT 252,10

Tính chất

$(NH_4)_2Cr_2O_7$ là những tinh thể đơn tà màu đỏ da cam T.l. riêng 2,15. tan nhiều trong nước và rượu. Ở 168 bị phân tích (phản ứng tự bốc cháy), tạo thành bột xốp Cr_2O_3.



$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$$

Bảng 5 – *Độ tan $(NH_4)_2Cr_2O_7$ trong nước.*

t^0C	$(NH_4)_2Cr_2O_7$ %	t^0C	$(NH_4)_2Cr_2O_7$ %	t^0C	$(NH_4)_2Cr_2O_7$ %
0	15,3	40	36,9	75	52,1
20	26,1	50	41,6	80	53,5
30	31,7	60	46,2	100	60,9

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 3763–47, thành phẩm hạng *t.k.p.t.* phải chứa ít nhất 99,6% $(NH_4)_2Cr_2O_7$, hạng *t.k.* phải chứa ít nhất 99,0%.

Tạp lượng tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $(NH_4)_2Cr_2O_7$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước...	0,003	0,005
Kim loại kiềm (dưới dạng sunfat)	0,5	1,0
Clorua (Cl)	0,004	0,01
Sunfat (SO_4)	0,015	0,05
Kim loại kết tủa với amoniac (Al, Fe, v.v... qui ra Al)...	0,005	0,01
Canxi (Ca)	0,01	0,02

Điều chế

Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta đã tìm ra được phương pháp sau đây:

Hòa tan 126 *g* CrO_3 trong 200*ml* nước nóng 45–50°, để lắng và thận trọng tách kết tủa ra khỏi dung dịch. Để 120*ml* dung dịch trong suốt vào cốc hay bát sứ được ướp lạnh bằng nước đá. Để dung dịch nguội xuống từ 8–10° và cho vào đó từng ít một NH_4OH (t.l.riêng 0,91), đồng thời khuấy đều, cho đến khi congo đỏ chỉ môi trường trung hòa, chú ý đừng cho nhiệt độ tăng quá 15^0. Lượng NH_4OH cần vào khoảng 60*ml*. Làm nguội dung dịch xuống 10^0, lọc hút tinh thể vừa tách ra, rồi dùng 10–15*ml* nước đá để rửa tinh thể và sấy khô ở 50^0, thu được gần 50*g* thành

phẩm hạng *t.k.p.t.* hay *t.k.*

Cô nước cái ở 70^0 cho đến khi xuất hiện một váng tinh thể rồi làm nguội đến 10^0, ta thu thêm được 30*g* muối hạng *t.k.p.t.* hay *t.k.*

Nếu chất lượng thành phẩm điều chế từ các dung dịch nước cái không đạt tiêu chuẩn (về hàm lượng bã không tan), thì người ta tái kết tinh thành phẩm bằng cách lấy 50*g* hòa tan trong 70*ml* nước ở 70–75^0. Lọc dung dịch, cô nước lọc ở 70^0 cho đến khi tạo thành một lớp váng và làm nguội đến 10^0, thu được 30g.

AMONI DIHYDROPHOTPAT

Ammonium phosphoricum	*Ammonium monophosphate*	*Ammonium phosphat einbasisch*

$NH_4H_2PO_4$ TLPT 115,031

Tính chất

$NH_4H_2PO_4$ là những lăng trụ chính phương trong suốt. T.l. riêng 1,798, tan được trong nước. T chảy 190^0, bền ngoài không khí, nếu đun quá nhiệt độ nóng chảy thì bị phân hủy, giải phóng NH_3 và H_2O và tạo thành hỗn hợp $(NH_4PO_3)_x$ và H_3PO_3. Ở 100^0 đã bị phân hủy, nhưng không đáng kể (áp xuất NH_3 ở nhiệt độ này bằng 1 *mmHg*).

Bảng 6 – *Độ tan $NH_4H_2PO_4$ trong nước.*

t^{0}C	$NH_4H_2PO_4$ %	t^{0}C	$NH_4H_2PO_4$ %
0	18,2	60	45,0
20	27,3	80	54,5
40	35,8	100	62,7

Bảng 7 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $NH_4H_2PO_4$*

$NH_4H_2PO_4$ %	d_{23}^{23}	$NH_4H_2PO_4$ %	d_{23}^{23}
8,1	1,0440	16,9	1,0934
9,6	1,0515	20,4	1,1141
10,9	1,0634	27,9	1,1597
13,9	1,0761	28,3	1,1614

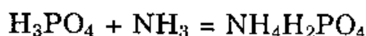
Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4518–48, các hạng thành phẩm *t.k.h.h.* và *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99,5% $NH_4H_2PO_4$, thành phẩm *t.k.* phải chứa ít nhất 99%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $NH_4H_2PO_4$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01	0,02
Clorua (Cl)	0,0005	0,002	0,004
Nitrat (NO_3)	0,0005	0,001	0,002
Lưu huỳnh tổng cộng (qui ra SO_4)	0,004	0,008	0,016
Kim loại kiềm (dưới dạng photphat)	0,05	0,2	0,3
Sắt (Fe)	0,001	0,003	0,005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)...	0,0005	0,001	0,002
Asen (As)	0,0005	0,001	0,002

Điều chế



$$H_3PO_4 + NH_3 = NH_4H_2PO_4$$

Lấy 100*ml* NH_4OH (t.l.riêng 0,91), cho thêm vào đó từng tí một H_3PO_4 (t.l.riêng 1,7) cho đến khi nào dung dịch có một môi trường axit mạnh. Tất cả vào khoảng 90*ml* H_3PO_4. Lấy một mẫu dung dịch đem thử với $BaCl_2$. nếu không thấy có kết tủa hiện ra là được.

Chưng cách thủy dung dịch cho đến khi bắt đầu kết tinh. Để nguội, lọc hút tinh thể vừa tách ra và ép giữa những tờ giấy lọc. Thu được thành phẩm hạng *t.k.p.t.*

AMONI FLORUA

Ammonium fluoratum	*Ammonium fluoride*	*Ammonium Fluorid Fluorammonium*

NH_2F TLPT 37,04

Tính chất

NH_4F là những tinh thể nhỏ hình lăng trụ, t.l.riêng 1,32 chảy rữa ngoài không khí ẩm. Dễ tan trong nước (1:1) và trong

alcolmetylic, khó tan hơn trong alcol etylic. Khi cô dung dịch nước ở 36–40^0 thu được những hạt NH_4FHF chảy rữa ngoài không khí ẩm.

NH_4F %	d_4^{18}	NH_4F %	d_4^{15}
1	1,0034	8	1,0346
2	1,0085	10	1,0420
4	1,0178	12	1,0487
6	1,0265	14	1,0547

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4518–48, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 98% NH_4F, hạng *tinh khiết* ít nhất 94%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm NH_4F như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Bã không bay hơi	0,02	0,1
Clorua (Cl)	0,005	0,01
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01
Silic (Si)	0,05	0,25
Kim loại nặng nhóm H_2S (quy ra Pb)	0,0005	0,001
Sắt (Fe)	0,002	0,005
Amoni diflorua ($NH_4F.HF$)	1	5

Điều chế

Khi làm thí nghiệm với FH phải đeo kính bảo hiểm và mang găng tay cao su. Những giọt axit flohydric bắn ra gây *bỏng nặng*. Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta đã tìm ra được phương pháp sau đây:

Đổ 240*ml* NH_4OH (t.l.riêng 0,91) vào chén platin hay chén bạc (*trong tủ hút*). Cân 75*g* dung dịch 40% axit flohydric (*tinh khiết*) trong cốc nhỏ trát parafin, rồi nghiêng cốc giót từ từ vào dung dịch NH_4OH, đồng thời dùng thìa platin khuấy mạnh. Đổ dung

dịch còn đang nóng và sặc mùi amoniac vào bình cầu thủy tinh[*]. Pha ba dung dịch tương tự như trên rồi trút chung vào nhau, để đông tụ trong 2–3 ngày, lọc đổ nước bọt vào chén platin rồi cô cho đến khi được lớp váng tinh thể dày và để nguội xuống 10–20^0.

Đổ nước cái đi, hòa tan tinh thể với một lượng nước (độ 50*ml*), sao cho còn khoảng 2–3*g* muối chưa tan hết, như vậy là tách được ion SO_4^{2-} và cặn không tan ra khỏi thành phẩm. Lọc dung dịch, cô và kết tinh như trên. Hòa tan tinh thể trong 40*ml* nước, lọc và cô dung dịch cho đến khi được một lớp váng tinh thể dày. Sau đó, đổ thêm từ 20–30*ml* NH_4OH (t.l.riêng 0,91) cho đến khi sặc mùi amoniac, đổ thêm 30*ml* rượu và ướp lạnh bằng nước đá.

Lọc hút tinh thể vừa tách ra, rửa với 10–20*ml* rượu và không cần phơi khô, cho ngay vào lọ đã trát parafin, đậy nút và trát lớp parafin ra ngoài. Thu được 100*g* (45%) NH_4F hạng *t.k.p.t.*

Thử

Để kiểm tra chất lượng thành phẩm, pha dung dịch 0,5*g* NH_4F trong 5*ml* nước, nhỏ thêm từ một đến hai giọt phenolphthalein và đun nóng. Khi đó dung dịch phải có màu hồng; nếu không có màu hồng tức là thành phẩm còn lẫn muối axit NH_4HF_2.

AMONI HYDROCACBONAT

Ammonium bicarbonicum	*Ammonium bicarbonate*	*Ammonium Fluorid bicarbonat*

NH_2HCO_3 TLPT 79,059

Tính chất

NH_2HCO_3 là những tinh thể hình thoi trắng. T.l.riêng 1,57, T chảy 106^0 (dưới áp suất). Bị phân hủy và bay hơi ngoài không khí, tốc độ phân hủy phụ thuộc rất nhiều vào độ ẩm của thành phẩm. Ở 18^0 muốn hoàn thành khô có áp xuất

---

(*) Chỉ được dùng dụng cụ thuỷ tinh đối với các dung dịch thừa amoniac

phân ly không quá 1 *mmHg*, nhưng nếu có nước, áp suất phân ly lên tới 135*mmHg*. Ở 49^0 muối bị phân ly nhanh chóng, đồng thời CO_2, H_2O và NH_3 bay ra với một lượng tương đương nhau, muối còn lại có công thức ứng với NH_4HCO_3; khi đun nóng nhanh ở nhiệt độ cao, tính chất của phản ứng thay đổi và sau khi bị bay hơi một phần, muối còn lại bây giờ có thành phần khác trước.

Bảng 9 – *Độ tan NH_4CO_3 trong nước.*

t°C	NH_4HCO_3 %	t°C	NH_4HCO_3 %
0	10,9	30	21,3
10	13,7	40	24,2
20	17,5	60	30,0

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 3762–47, bất kỳ hạng thành phẩm nào cũng phải chứa ít nhất 21,7% NH_3.

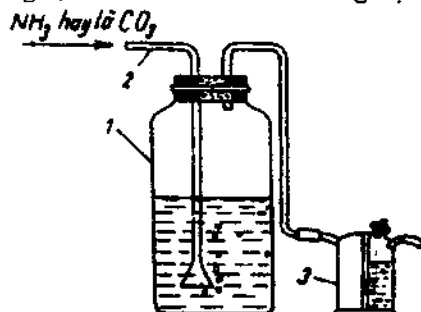
Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm NH_4HCO_3 như sau (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,002	0,005	0,01
Bã không bay hơi	0,002	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,0005	0,001	0,003
Lưu huỳnh (qui ra SO_4)	0,003	0,005	0,01
Thioxyanat (CNS)	0,005	0,005	0,01
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,0005	0,001
Sắt (Fe)	0,0001	0,0003	0,0005

Ngoài ra, phải thử để kiểm tra trong thành phẩm *không có chất hữu cơ*. Cho 1g thành phẩm vào chén sứ, đổ vào 5*ml* HNO_3 (*t.k.h.h.*, t.l.riêng 1,15), cho bay hơi đến khô dung dịch trên chậu cách thủy. Kết quả thu được phải có màu trắng tinh.

Điều chế

Lấy 200*g* "amoni cacbonat thực phẩm" nghiền thành bột, hòa tan với 200*ml* nước cất, lắc đều và đun nóng đến 50°. Lấy riêng một mẫu dung dịch để xác định hàm lượng SO_4^{2-}. Sau đó pha một dung dịch $Ba(OH)_2$, lấy với số lượng nhiều hơn so với lượng cần thiết để kết tủa SO_4^{2-} và trộn đều với dung dịch đầu. Tiếp tục đun hỗn hợp trong 1 giờ ở nhiệt độ 50°; dùng giấy lọc gấp để lọc nhanh dung dịch (tốt nhất nên dùng phễu lọc nóng). Để nguội và làm bão hòa dung dịch lần lượt bằng NH_3 và CO_2 (*h.2*).



Hình 2. Dụng cụ để điều chế amoni cacbonat axit
1. Bình phản ứng; 2. Ống dẫn nước; 3. Bình rửa.

Cho lượng amoniac đi qua ống dẫn khí 2 trong thời gian 2–3 giờ với tốc độ vừa phải cho đến khi nào thấy nước cất trong bình rửa 3 sủi bọt thì ngừng. Số lượng amoniac tiêu thụ phải là 13–14*l*. Sau đó cho luồng khí CO_2 (lấy ở bình hay điều chế ở Kip) cũng đi qua ống dẫn khí 2. Lần thứ hai này nên nhúng bình 1 vào nước đá. Phản ứng kết thúc khi không còn tinh thể tách ra nữa. Để tránh trường hợp tinh thể khi tách ra có thể làm tắc ống dẫn khí, đầu cuối ống 2 phải có miệng lọc ra (dùng phễu là tốt nhất). Lọc hút tinh thể NH_4HCO_3 vừa tách ra và phơi ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ. Thu được gần 100*g*.

AMONI HYDROPHOTPHAT

Ammonium phosphoricum	*Ammonium dibasic*	*Ammonium zweibasisch*


$(NH_4)_2HPO_4$ TLPT 132,063

Tính chất

$(NH_4)_2HPO_4$ là những tinh thể trong suốt không màu. T.l.riêng 1,61. dễ tan trong nước. Để lâu ngoài không khí mất dần NH_3 và chuyển thành $NH_4H_2PO_4$.

Bảng 10 – *Độ tan $NH_4H_2PO_4$ trong nước.*

t°C	$(NH_4)_2HPO_4$ %	t°C	$(NH_4)_2HPO_4$ %
10	38,6	50	47,2
20	48,8	60	49,3
30	42,9	70	51,5
40	45,0		

Bảng 11 – *Độ tan* $(NH_4)_2HPO_4$ *trong nước.*

d_{23}^{23}	$(NH_4)_2HPO_4$ %	d_{23}^{23}	$(NH_4)_2HPO_3$ %
31,6	1,1938	39,1	1,2375
36,5	41,1	41,1	1,2486

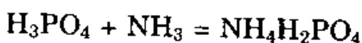
Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 3772–47, các thành phẩm hạng *t.k.h.h.* và *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99% $(NH_4)_2HPO_4$ thành phẩm hạng *t.k.* phải chứa ít nhất 98%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng $(NH_4)_2HPO_4$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,002	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,0005	0,002	0,004
Nitrat (NO_3)	0,0005	0,001	0,002
Lưu huỳnh tổng cộng (qui ra SO_4)	0,004	0,008	0,016
Kim loại kiềm (dưới dạng photphat)	0,05	0,1	0,2
Sắt (Fe)	0,0005	0,001	0,002
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,001	0,002
Asen (As)	0,0005	0,001	0,002

Điều chế



$$H_3PO_4 + NH_3 = NH_4H_2PO_4$$

Lấy 360g H_3PO_4 (*tinh khiết*, t.l.riêng 1,12) rót vào đó NH_4OH (*t.k.p.t.*, (t.l.riêng 0,91) để được môi trường kiềm rõ rệt (thử với phenol phthalein). Đun sôi dung dịch trong 30–40 *ph*, cô đến

t.l.riêng 1,41, lại cho NH_4OH để được môi trường kiềm và làm lạnh. Thu được 160g thành phẩm có chứa tạp chất NH_4Cl.

Lọc hút tinh thể vừa tách ra hòa tan trong 600*ml* nước, thêm dung dịch NH_4OH vào cho có môi trường kiềm, đun sôi lọc và cô đặc đến t.l.riêng 1,41, làm lạnh xuống 6–18°, lại cho thêm ít NH_4OH lọc hút tinh thể $(NH_4)_2HPO_4$ và ép vào giữa những tờ giấy lọc. Thu được 70g thành phẩm hạng *t.k.p.t.*

AMONI HYDROSUNFUA

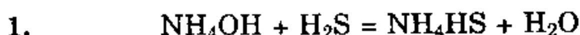
Ammonium hydrosulfuratum	*Ammonium*	*Ammonium hydrosulfid*
Ammonium sulfhydratum	*sulfhydrate*	*Ammonium sulfhydrat*

NH_4HS TLPT 51,114

Tính chất

NH_4HS là những tinh thể hình kim hy hình lá không màu thuộc hệ hình thoi, t.l.riêng 0,89. T chảy 120° (dưới áp suất). Dễ dàng bốc hơi và thăng hoa ngay ở nhiệt độ thường. Ngoài không khí, NH_4HS bị oxy hóa vì hấp thụ oxy. Dễ tan trong nước, ngoài không khí dung dịch mới đầu không màu, sau chuyển nhanh thành màu vàng do sự tạo tành polysunfua. Dung dịch có phản ứng kiềm. NH_4HS được tan cả trong rượu. Dung dịch rượu khi tiếp xúc với không khí bị phân tích thành dietylsunfua, amoniac và lưu huỳnh.

Điều chế



1. $NH_4OH + H_2S = NH_4HS + H_2O$

Người ta điều chế dung dịch NH_4HS bằng cách bão hòa NH_4OH bằng dihydro sunfua và không cho tiếp xúc với không khí.

Phản ứng được tiến hành trong bình Uyêcxơ có hai ống dẫn khí đi qua nút, một ống để thổi khí trơ vào bình, còn ống kia dài đến tận đáy bình để H_2S đi qua. Nối ống nhánh của bình với ống cao su rồi dẫn vào tủ hút. Cũng có thể đặt toàn bộ dụng cụ vào trong tủ hút.

Rót NH_4OH vào bình sao cho mực chất lỏng thấp hơn đầu ống nạp khí trơ một ít, rồi cho dòng khí nitơ hoặc agon tinh khiết đi qua để đuổi hết không khí ra khỏi dụng cụ. Sau đó cho H_2S đi qua bình đến khi được dung dịch bão hòa.

Nếu muốn điều chế dung dịch không lẫn $(NH_4)_2S$ thì nồng độ NH_4OH không được quá 8%.

2.



$$NH_3 + H_2S = NH_4HS$$

Để điều chế thành phẩm ở dạng tinh thể, người ta làm bão hòa rượu tuyệt đối bằng khí amoniac, ướp lạnh dung dịch xuống đến 0° và cho khí dihydro sunfua đã được làm khô bởi $CaCl_2$ lội qua dung dịch cho đến khi bão hòa. Khi đó tinh thể NH_4HS sẽ tác ra. Lọc hút tinh thể, sau đó ép tinh thể giữa những tờ giấy lọc rồi cho vào ampun hàn kín lại.

AMONI HYDROTACTRAT

Ammonium bitartaricum	*Ammonium bitartrate*	*Ammonium bitartrat*

$(NH_4)HC_4H_4O_6$ TLPT 167,124

Tính chất

$(NH_4)HC_4H_4O_6$ là những tinh thể hình thoi không màu t.l.riêng 1,68. Ít tan trong nước (2% ở 20°).

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 5537–51, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99,5% $(NH_4)HC_4H_4O_6$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trongaxit clohydric	0,005	0,01
Bã còn lại sau khi nung	0,05	0,15
Clorua (Cl)	0,001	0,002
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01
Phophat (PO_4)	0,005	0,01
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001	0,002
Sắt (Fe)	0,001	0,002

Điều chế

Trước tiên pha rồi lọc dung dịch amoni tactrat như đã chỉ dẫn ở phần sau. Khi còn đang nóng hòa loãng phần nước lọc có chứa $(NH_4)_2C_4H_4O_6$ với 80*ml* nước nóng. Rót vào đó một dung dịch nóng (40–50^0) chứa 90*g* axit tactric trong 270*ml* nước, khuấy đều trong khi rót. Lập tức kết tủa trắng $(NH_4)HC_4H_4O_6$ dạng tinh thể hiện ra. Sau khi để nguội, lọc hút và rửa tinh thể với 150*ml* nước cất lạnh. Đem phơi ở nhiệt độ phòng, thỉnh thoảng lại trộn đều. Thu được vào khoảng 150–160*g* (75–80%) thành phẩm hạng thuốc thử tinh khiết.

AMONI IODUA

Ammonium iodatum	*Ammonium iodide*	*Ammonium iodid*

NH_4I TLPT 144,95

Tính chất

NH_4I là những tinh thể hình lập phương không màu, (đôi khi có màu hơi vàng), rất hút nước. T.l. riêng 2,50. Tan rất nhiều trong nước và rượu (20%). Dung dịch nước khi để ngoài ánh sáng dễ dàng bị phân tích, biến thành màu vàng của iot.

Bảng 12 – *Độ tan NH_4I trong nước*

t°C	NH_4I	t°C	NH_4I	t°C	NH_4I
–27,5	55,6	25	63,7	70	68,6
–20	57,5	30	64,4	80	69,6
–10	59,2	40	65,6	100	71,5
0	60,6	50	66,6	120	73,3
10	62,0	60	67,6	140	74,5
20	62,8				

Bang 13 – *Tỷ trọng các dung dịch nước NH_4I*

NH_4I %	d_4^{18}	NH_4I %	d_4^{18}	NH_4I %	d_4^{18}
1	1,0050	14	1,0942	28	1,2084
2	1,0114	16	1,1093	30	1,2265
4	1,0244	18	1,1248	35	1,2745
6	1,0377	20	1,1407	40	1,3264
8	1,0513	22	1,1577	45	1,3823
10	1,0652	24	1,1737		
12	1,0795	26	1,1908		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

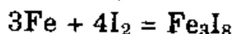
Theo TCQG 3764–47, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99% NH_4I, còn thành phẩm hạng *tinh khiết* ít nhất 96%.

Lượng thành phẩm ít nhất cho phép trong các hạng thành phẩm NH_4I như sau (%):

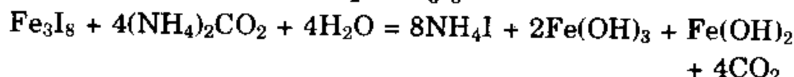
Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước...	0,005	0,01
Bã còn lại sau khi nung (dưới dạng sunfat)	0,01	0,02
Clorua (Cl)	0,01	0,02
Sắt (Fe)	0,0001	không có tiêu chuẩn
Iodat và iot (qui ra IO_3)	0,003	0,01
Độ kiềm (qui ra $(NH4)_2CO_3$)	0,0005	0,003

Điều chế

1. Để điều chế thành phẩm hạng t.k.p.t, người ta đã tìm ra được phương pháp sau đây:



$$3Fe + 4I_2 = Fe_3I_8$$



$$Fe_3I_8 + 4(NH_4)_2CO_2 + 4H_2O = 8NH_4I + 2Fe(OH)_3 + Fe(OH)_2 + 4CO_2$$

Lấy vỏ bào sắt, rửa bớt benzen, rồi cho vào dung dịch 10% H_2SO_4 trong 20 – 30 *ph* để tách hết rỉ sắt, xong đem rửa với nước, cho vào dung dịch 30% NaOH và để yên trong một ngày đêm để rửa sạch mỡ.

Sau khi đã rửa sạch với nước, lấy 40*g* vỏ bào cho vào cốc sứ có dung tích 0,5*l*, đổ thêm 250*ml* nước và đô từ từ 120*g* iot vào đó (động tác kéo dài 10–15*ph*). Sau mỗi lần đổ iot, khuấy đều hỗn hợp, chú ý theo dõi đừng để nhiệt độ cao quá 30 – 35°. Để yên chất lỏng trong vài ba tiếng đồng hồ, thỉnh thoảng lại khuấy đều. Thu được gần 270*ml* dung dịch Fe_3I_8, t.l.riêng 1,5.

Gạn phần vỏ bào chưa phản ứng riêng ra, còn dung dịch cho vào cốc đun nóng (*trong tủ hút ra*) đến 45–50°, sau đó cho vào dung dịch 46*g* $(NH_4)_2OH$ vào; nếu phản ứng đã hoàn toàn thì không có kết tủa xuất hiện; trong trường hợp ngược lại, cho thêm một ít $(NH_4)_2CO_3$ nữa và để yên một lúc. Sau đó, đem lọc dung dịch và rửa kết tủa 2–3 lần với nước cất nóng. Đổ HN_4OH vào nước lọc cho đến khi có mùi amoniac, đun nóng 10–15*ph* ở 80–85°, cho thêm vào 3*g* hoạt tính, rồi đun nóng thêm 1 giờ nữa và lọc.

Cô trên nồi cách thủy nước lọc trong bát sứ ở nhiệt độ không quá 80°, dùng đũa để khuấy và thỉnh thoảng cho thêm NH_4OH; cần chú ý để bát sứ luôn có mùi amoniac.

Sau khi sản phẩm trong bát sứ biến hết thành khối tinh thể và chỉ còn lại một lớp nước rất ít thì ngừng cô và để nguội bát sứ. Lọc hút tinh thể và rửa với rượu (5–8*ml*) để loại hết iot tự do còn sót lại. Thành phẩm cho vào trong bình hút ẩm bằng KOH rắn và được che áng sáng để làm khô ở nhiệt độ phòng rồi mới cho vào lọ màu, nút nhám và trát parafin.

Thu được gần 65*g* (50% theo iot).

Đem cô nước cái, có thể thu thêm được 20–30*g* thành phẩm với chất lượng kém hơn.

2. Có thể điều chế thành phẩm chất lượng như trên, nhưng đơn giản hơn nhiều, nếu dùng axit iothydric làm nguyên liệu ban đầu.

Rót vào chén sứ 160*ml* axit iothydric (t.l.riêng 1,31) cho thêm 145*ml* NH_4OH (*tinh khiết,* t.l.riêng 0,91) đồng thời khuấy đều, lọc và cô như đã chỉ dẫn ở phương pháp trên. Mẻ tinh thể HN_4I đầu tiên thuộc hạng *t.k.p.t.*

Thu được 85*g*.

AMONI METAVANADAT

Ammonium Vanadicum	*Ammonium vanadete*	*Ammonium vanadat (meta)*

NH_4VO_3 TLPT 116,99

Tính chất

NH_4VO_3 là những tinh thể trắng hay màu vàng nhạt, ít tan trong nước và rượu. Độ tan trong nước 0,65% ở 18° và 6,3% ở 70°. Dung dịch NH_4VO_3 trong nước chuyển thành màu vàng nhanh chóng. Khi đun nóng trong chân không, ở 135° muối bắt đầu bị phân hủy, đun quá 210° tạo thành vanadi oxyt hóa trị thấp. Nung ngoài không khí, NH_4VO_3 chuyển hóa thành anhydrit $V_2O_5NH_4VO_3$ (*chất độc*).

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BHC 124–49, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99% NH_4VO_3, và thành phẩm hạng *t.k* phải chứa ít nhất 98%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm NH_4VO_3 như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,02	0,05
Clorua (Cl)	0,02	0,05
Sunfat (SO_4)	0,02	0,05
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,005	0,05
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	0,3	0,5

Ngoài ra, còn phải kiểm tra thêm thành phẩm như sau: cân 2,3*g* thành phẩm với độ chính xác 0,01*g* hòa tan trong 500*ml* nước nóng, cho thêm 20*ml* HNO_3 (t.l.riêng 1,15) và hòa loãng thành 1*l* (dung dịch A). Hòa tan 10*g* amoni molypdat *t.k.p.t* trong 100*ml* nước sôi lọc bỏ tạp chất không tan (dung dịch *B*). Rót vào bình hình nón 50*ml* nước, cho thêm 10*ml* dung dịch *A* và 0,3*ml* dung dịch 0,01*N* H_3PO_4 (chứa 0,1*mg* PO_4^{3-}):

Rót vào bình hình nón thứ hai 50*ml* nước và 10*ml* dung dịch

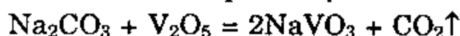
B. Sau 2–3*ph* màu trong bình thứ hai (bình kiểm tra) phải lạt hơn màu trong bình thứ nhất.

Điều chế

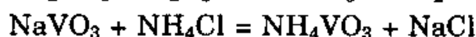
1. Thành phẩm kỹ thuật thường có chứa tạp chất muối kim loại, kiềm, nhôm, crôm, đồng vv... Muối tinh chế, người ta hòa tan 100*g* NH_4VO_3 trong hỗn hợp 1500*ml* nước và 60*ml* NH_4OH (*t.k.p.t* có t.l.riêng 0,91) đun nóng đến 60–70°, cho thêm 2*g* than hoạt tính và để yên trong 30*ph* rồi lọc qua giấy lọc gấp.

Cho thêm vào nước lọc 150*g* NH_4NO_3 (*t.k.p.t*); lọc hút kết tủa NH_4VO_3 vừa tách ra, rồi lấy 300*ml* nước cất để rửa, sau đó rửa lại với một ít rượu. Phơi khô thành phẩm ở nhiệt độ không quá 20–25°. Thu được vào khoảng 70*g* thành phẩm hạng *t.k.p.t.*

2. Có thể điều chế thành phẩm dựa trên các phản ứng sau đây:



$$Na_2CO_3 + V_2O_5 = 2NaVO_3 + CO_2\uparrow$$



$$NaVO_3 + NH_4Cl = NH_4VO_3 + NaCl$$

Trong một cốc dung tích 400*ml* người ta đun nóng và hòa tan 17,5*g* Na_2CO_3 trong 125*ml* nước. Cho vào lúc đang sôi từng lượng nhỏ cho đến khi hết 25*g* vanadi pentaoxyt. Khi CO_2 không thoát ra nữa, thì thêm kali pemanganat (rắn hoặc dung dịch bão hòa) đến khi dung dịch mất màu xanh. Khi đó tạp chất V^{4+} trong vanadi pentaoxyt sẽ bị oxy hóa.

Lọc huyền phù tạo thành một vài lần qua cùng một giấy lọc cho đến khi nước lọc trong suốt. Rửa kết tủa trên giấy lọc bằng nước cho đến khi nước rửa không còn phản ứng đối với ion vanadat (mẫu nước lọc khi axit hóa bằng axit sunfuric 6*N* và thêm hydro peoxyt sẽ không còn màu vàng).

Gom các nước lọc lại (125–150*ml*), đun nóng đến 60°, rồi cho vào dung dịch đang nóng 75*g* NH_4Cl trong 125*ml* nước. Sau vài giờ lọc hút các tinh thể NH_4VO_3 trên phễu Busne, rửa bằng những lượng nhỏ nước (mỗi lần 5*ml*) cho đến khi nước rửa không còn phản ứng với ion clo,rồi phơi khô trong không khí.

Hiệu suất 26*g* (80%).

AMONI MOLYPDAT

Ammonium molybdaenicum — *Ammonium molybdate* — *Ammonium molybdate* — *Molybdansaures amnonium*

A. Muối tinh thể



$(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ TLPT 1235,92

Tính chất

$(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ là những tinh thể hình lăng trụ, không màu hoặc hơi có màu lục. T.l.riêng 3,31. khi để ra ngoài không khí bị hả hơi và mất đi một phần NH_3. Đun nóng đến 150° bị phân tích thành NH_3H_2O và MoO_3. Tan được trong nước, trong axit và kiềm mạnh.

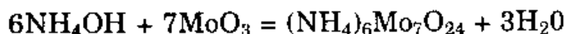
Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 3765–53, thành phẩm hạng *t.k.h.h* phải cứa ít nhất 81% MoO_3, hạng *t.k.p.t* ít nhất 80,5% và hạng *t.k.* ít nhất 80%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong NH_4OH	0,005	0,01	0,03
Clorua (Cl)	0,0025	0,005	0,01
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001	0,002	0,005
Photphat (PO_4)	0,0002	0,0005	0,00
Sunfat (SO_4)	0,01	0,025	0,05

Điều chế



$$6NH_4OH + 7MoO_3 = (NH_4)_6Mo_7O_{24} + 3H_20$$

Nghiền trong cối sứ 125*g* MoO_3 *(k.thuật)* với 220*ml* nước và 100*ml* NH_4OH t.l.riêng là 0,91. Đem lọc dung dịch thu được, còn kết tủa trên giấy lọc thì rửa với nước amoniac. Cho thêm vào nước lọc 5*ml* dung dịch 2*N* $(NH_4)_2S$, hâm nóng, lọc rồi cô đến t.l.

riêng 1,41. Sau đó đổ thêm NH_4OH (t.l.riêng là 0,91) cho đến khi dung dịch sặc mùi amoniac rồi để nguội đồng thời khuấy đều. Lọc hút tinh thể vừa được tạo thành. Thu được 60% hạng *t.k.p.t*. Đem cô nước cái có thể thu thêm được một lượng thành phẩm kém tinh khiết hơn.

B. dung dịch amoni molypdat

Điều chế

1. Pha 150*g* amoni molypdat hạng *t.k.p.t* trong 1*l* nước cất và rót dung dịch này vào 1*l* HNO_3. t.l. riêng 1,2 (không được làm ngược lại. Để lắng dung dịch trong 48 giờ. Nếu trong thời gian này có kết tủa xuất hiện thì gạn bỏ đi.

2. Có thể điều chế dung dịch amoni molypdat bằng cách tái sinh những cặn bã molypden thu được trong phòng thí nghiệm sau khi phân định photpho.

a) Sau khi phân định photpho, phần nước lọc còn lại (không có nước rửa) cho vào bát sứ cô cho đến khi chỉ còn một thể tích nhỏ. Đổ nước ra, gạn lấy phần cái là phần chủ yếu gồm muối nitrat và molypdat. Đổ vào phần cái một ít nước cất nóng và dùng chày để nghiền qua, sau đó chuyển vào bình cầu để xử lý với dung dịch 25% NH_4OH *(tinh khiết)* nhưng tránh đừng lấy dư amoniac. Khi đó các molypdat tan hết, cho kết tủa $Fe(OH)_3$ vào giấy lọc để lọc và rửa 2–3 lần với nước nóng.

Muốn kết tủa axit molypdic, đổ HNO_3 (t.l. riêng 1,4) vào phần nước lọc cho đến khi ngưng tạo thành kết tủa trắng. Để lắng, lọc, rửa kết tủa tránh đừng lấy dư amoniac. Sau khi hòa tan xong, rửa giấy lọc 1–2 lần với nước lạnh, sau đó pha loãng dung dịch amoni molypdat vừa thu được với nước để được t.l. riêng 1,1. Đổ dung dịch này vào HNO_3 *(tinh khiết*, t.l. riêng 1,2) có thể tích bằng thể tích dung dịch. Dung dịch amoni molypdat thu được có thể sử dụng trong phân tích.

b) Rót phần nước lọc, sản phẩm thu được sau định phân photpho vào chai thủy tinh lớn, đun nóng chất lỏng bằng hơi đến 70° và chuyển tất cả molypden dưới dạng kết tủa bằng cách

cho thêm vào đó H_3PO_4 *(k.thuật)* hay Na_2HPO_4 cho đến khi kết tủa hoàn toàn (tránh đừng lấy thừa quá nhiều chất làm kết tủa). Sau 12 giờ lại kiểm tr xem đã kết tủa hoàn toàn chưa bằng cách đổ thêm vào phần nước trong suốt một ít Na_2HPO_4 dung dịch gạn đổ đi, kết tủa cho vào bát sứ hay sành rồi dùng tia nước mạnh để khuấy đục kết tủa và để lắng. Phần nước đổ đi, kết tủa thì rửa lại như trên (để tách ion Fe^{3+}) cho đến khi nào đem thử một mẫu kết tủa, thấy nó gần như hòa tan hoàn toàn trong NH_4OH loãng. Rửa kết tủa xong cho vào bát sứ và sấy khô trên nồi cách thủy.

Hòa tan 325*g* kết tủa trong 1100*ml* nước amoniac (gồm 495*ml* NH_4OH (t.l. riêng 0,91 và 615*ml* nước). Không lo ngại gì đến vẩn đục xuất hiện, tiếp tục tiến hành kết tủa ion PO^{3-} bằng cách đổ thêm vào 190*ml* "nước magiê" (điều chế bằng cách hòa tan 300*g* $MgCl_26H_2O$ và 300*g* NH_4Cl trong 1*l* nước). Để yên cho kết tủa lắng xuống, sau đó lạc chất nước qua giấy lọc kép. Khi pha 535*ml* nước lọc trong 2000*ml* HNO_3 (t.l. riêng 1,2) ta được dung dịch amoni molypdat, cần thiết phải để yên vài ngày trước khi đem dùng.

AMONI NITRAT

Ammonium nitricum	*Ammonium nitrate*	*Ammonium Salpetersaures ammonium*

NH_4NO_3 TLPT 80,048

Tính chất

NH_4NO_3 là những lăng trụ trong suốt và không màu t.l. riêng 1,73 T chảy 169,6°. Khi đun nóng từ từ đến 190° và cao hơn nó bị phân tích thành nước và dinitơ oxyt (đun nhanh có thể xảy ra nổ). Tan nhiều trong nước hấp thụ nhiều nhiệt khi tan. Ở 15° khi trộn một phần muối với phần nước theo trọng lượng,Nhiệt độ hỗn hợp hạ xuống đến −10°. Tan được t rượu (4% ở 20°. Thành phẩm là một chất háo nước nên phải đựng trong bình có nút nhám.

Bảng 14– *Độ tan NH_4NO_3 trong nước và tỷ trọng các dung dịch bão hòa.*

t°C	NH_4NO_3 %	d_4^{20}	t°C	NH_4NO_3 %	d_4^{20}
0	54,2		80	85,9	1,3940
20	63,9	1,3115	90	88,1	
30	70,8		100	91,0	1,4145
40	74,8	1,3415	120	94,7	1,4260
50	78,0		140	97,4	1,4320
60	80,2	1,3519			
70	83,7				

Bảng 15– *Tỷ trọng các dung dịch NH_4NO_3*

NH_4NO_3 %	d_4^{20}	NH_4NO_3 %	d_4^{20}	NH_4NO_3 %	d_4^{20}
1	1,0023	14	1,0567	28	1,1186
2	1,0064	16	1,0653	30	1,1277
4	1,0147	18	1,0740	35	1,1512
6	1,0280	20	1,0828	40	1,1754
8	1,0313	22	1,0916	45	1,2003
10	1,0397	24	1,1005	50	1,2258
12	1,0482	26	1,1095	55	1,2520

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 3761–47, các dạng thành phẩm phải chứa ít nhất 98% NH_4NO_3.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các ạng thành phẩm NH_4NO_3 như sau (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,002	0,005	0,01

Bã không bay hơi	0,005	0,02	0,06
Photphat (PO_4)	0,0005	0,001	0,002
Clorua (Cl)	0,0005	0,002	0,004
Sunfat (SO_4)	0,005	0,02	0,04
Thioxyanat (CNS)	0,001	0,005	0,01
Asen (As)	0,00001	0,0005	0,0001
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0003	0,0005	0,001
Sắt (Fe)	0,0001	0,0002	0,001
Nitrit $(NO)_2$	0,0005	0,0005	0,001

Ngoài ra còn phải tiến hành kiểm tra thêm thành phẩm như sau:

1. *Kiểm tra các chất hữu cơ.* Lấy một lượng cân ± 0,01*g* thành phẩm hòa tan trong 5*ml* HNO_3 *(t.k.h.h)* (t.l. riêng 1,4) và cho bốc hơi trên bát sứ trên nồi cách thủy cho đến khô (trong tủ hút). Chất bã thu điều chế phải có màu trắng tinh.

2. *Kiểm tra phản ứng của dung dịch nước.* Lấy một lượng cân 5±0,01*g* thành phẩm đem hòa tan trong 50*ml* nước cất vừa đun sôi để nguội, cho thêm vào dung dịch một giọt dung dịch rượu metyl đỏ 2%. Màu đỏ vừa hiện ra phải chuyển thành màu vàng, nếu cho thêm vào đó một dung dịch NaOH, 0,01*N* với một lượng không quá:

2*ml* đối với thành phẩm hạng *t.k.h.h* và *t.k.p.t*

4*ml* đối với thành phẩm hạng *t.k.*

Điều chế

1. Có thể điều chế thành phẩm hạng *t.k.h.h* hay *t.k.p.t* bằng cách trung hòa axit nitric với amoniac. Pha dung dịch 45*ml* HNO_3 (t.l. riêng 1,4) hạng *t.k.h.h* hay *t.k.p.t* với 60*ml* nước, cho thêm từ từ NH_4OH (*t.k* có t.l. riêng 0,91) vào cho đến ngửi thấy mùi NH_3 (khoảng 58*ml*). Đun nóng dung dịch, lọc, cho bốc hơi trên nồi cách thủy cho đến khi tạo thành một lớp váng tinh thể; ướp lạnh bằng nước đá. Đổ những tinh thể vừa kết tinh vào

trong để nước cái chảy đi hết rồi sấy khô thành phẩm ở 40–50°. Thu được gần 30*g* (60%). Cho bốc hơi và kết tinh lại nước cái, có thể thu thêm được một ít lượng thành phẩm nữa.

2. Có thể điều chế thuốc thử NH_4NO_3 bằng cách tinh chế sản phẩm kỹ thuật. Muốn vậy, hòa tan 200*g* sản phẩm kỹ thuật trong 100*ml* nước ở 80–90°, cho thêm 10*g* $BaCO_3$ và đun nóng hỗn hợp cho đến sôi trong 2 giờ cho các sunfat và sắt lắng xuống hoàn toàn. Lọc các dung dịch nóng qua giấy lọc gấp; sau đó tiến hành thí nghiệm như đã nói ở phương pháp 1.

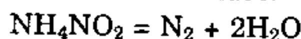
AMONI NITRIT

Ammonium nitrosum	*Ammonium nitrite*	*Ammoniumnitrit Salpetrigsaures ammonium*

NH_4NO_2 TLPT **64,048**

Tính chất

NH_4NO_2 là những tinh thể nhỏ hình lăng trụ, có màu vàng nhạt, (t.l. riêng 1,69). Khi để lâu, nhất là ở chỗ ấm, muối dần dần bị phân tích thành nitơ và nước.



$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$

Vì vậy cho nên không được đựng NH_4NO_2 trong các bình nút chặt.

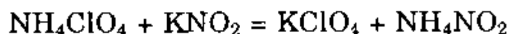
Dung dịch đậm đặc bị phân tích khá nhanh chóng so với muối khô, nhất là ở nhiệt độ trên 33°. Khi đun nóng muối khô trên chậu cách thủy thì mới đầu không có gì xảy ra, nhưng sau đó ở 60–70° nó nổ mạnh. Amoni nitrit tan nhiều trong nước, trong alcol metylic và etylic, ít tan trong ete.

Bảng 16 – *Độ tan NH_4NO_2 trong nước.*

t°C	NH_4NO_2 %	t°C	NH_4NO_2 %
–11,15	50,05	19,15	64,3
+ 1,4	56	33,45	75,0

Điều chế

Để điều chế dung dịch nước NH_4NO_2, người ta trộn những dung dịch nóng (40–45°) gồm 70,5*g* NH_4ClO_4 trong 200*ml* nước và 57*g* KNO_2 trong 100*ml* nước.



$$NH_4ClO_4 + KNO_2 = KClO_4 + NH_4NO_2$$

Dùng nước lạnh để làm nguội hỗn hợp và để yên trong một ngày đêm. Người ta tách kết tủa $KClO_4$ khó tan ra khỏi dung dịch và bảo vệ dung dịch trong chỗ tối và lạnh. Nồng độ dung dịch thu được gần 2*N*.

Thử

1. *Hàm lượng* NH_4NO_2. Lấy 25*ml* dung dịch vừa điều chế trên pha loãng thành 200*ml*. Chuẩn độ dung dịch NH_4NO_2 loãng này với hỗn hợp 50*ml* $KMnO_4$ nồng độ 0,1*N*, 25*ml* nước và 10*ml* H_2SO_4 (t.l. riêng 1,84).



$$1ml\ KMnO_4 = 0{,}003202g\ NH_4NO_2$$

2. Với rượu quì dung dịch thử phải cho phản ứng trung tính hay phản ứng kiềm yếu.

3. *Phần bã không bay hơi.* Lấy một cái đĩa có trọng lượng biết trước. Đổ vào 20*ml* dung dịch và cho bốc hơi khô, chất bã đem nung và cân. Trọng lượng chất bã không được quá 0,015%.

4. *Clorua, sunfat và bari.* Mỗi lần lấy 5*ml* dung dịch và lần lượt thử với dung dịch $AgNO_3$, và H_2SO_4. Dung dịch không được vẩn đục.

AMONI OXALAT

Ammonium oxalicum	*Ammonium oxalate*	*Ammonium axalat*



$(NH_4)_2C_2O_4.H_2O$ TLPT 142,116

Tính chất

$(NH_4)_2C_2O_4.H_2O$ là những tinh thể hình thoi không màu. (T.l. riêng 1,501). Tan được trong nước, ít tan trong rượu.

Bảng 17 – *Độ tan $(NH_4)_2C_2O_4.H_2O$ trong nước.*

t°C	$(NH_4)_2C_2O_4$ %	t°C	$(NH_4)_2C_2O_4$ %
0	2,27	45	8,6
10	3,11	60	12,3
15	3,9	75	16,4
25	5,0	88	20,8
35	6,6	100	25,8

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 5712–51, thành phẩm hạng *t.k.h.h* phải chứa ít nhất 99,8%

$(NH_4)_2C_2O_4.H_2O$, còn hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất 99,5%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $(NH_4)_2C_2O_4.H_2O$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,003	0,005	0,020
Bã sau khi nung	0,005	0,015	0,030
Clorua (Cl)	0,001	0,001	0,002
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01	0,02
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0002	0,0010	0,0015
Sắt (Fe)	0,0002	0,0005	0,0010

Điều chế

Hòa tan 104*g* axit oxalic $(NH_4)_2C_2O_4.H_2O$ (*t.k.h.h.* hay *t.k.p.t*) trong 160*ml* nước cất ở 60° và lọc qua giấy lọc gấp (hay phễu lọc nóng) vào bát sứ có chứa 142*ml* NH_4OH (*t.k.h.h* hay *t.k.p.t*, t.l. riêng 0,91). Làm lạnh nhanh chóng dung dịch xuống 25° đồng thời khuấy đều, lọc hút ngay tinh thể và phơi khô ở nhiệt độ phòng. Thu được 88g (75%) thành phẩm hạng *t.k.h.h* hay *t.k.p.t*.

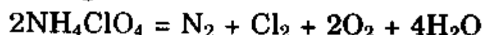
AMONI PECLORAT

Ammonium perchloricum	*Ammonium perchlorate*	*Ammonium perchlorat*

NH_4ClO_4 TLPT 117,497

Tính chất

NH_4ClO_4 là những tinh thể hình thoi không màu. (T.l. riêng 1,87). Tan nhiều trong nước, trong số những dung môi hữu cơ thì alcol metylic là dung môi tốt nhất. Ở 210° bắt đầu bị phân tích:



$$2NH_4ClO_4 = N_2 + Cl_2 + 2O_2 + 4H_2O$$

hỗn hợp NH_4ClO_4 với những chất hữu cơ, khi đun nóng hay va chạm có thể nổ được (giống như $KClO_3$).

Bảng 18 – *Độ tan NH_4ClO_4 trong nước.*

t°C	NH_4ClO_4 %	t°C	NH_4ClO_4 %
0	10,35	80	32,25
20	17,25	100	36,3
40	23,42	107	37,1
60	28,08		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo những điều kiện kỹ thuật tạm thời VTT. Thành phẩm hạng thuốc thử phải chứa ít 99,5% NH_4ClO_4.

Lượng tạp chất tối đa cho phép NH_4ClO_4 như sau (%):

Chất không tan trong nước	0,005
Clorua (Cl)	0,002
Sunfat (SO_4)	0,005
Canxi (Ca)	0,003
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001
Sắt (Fe)	0,0005

Điều chế

Để điều chế thuốc thử tinh khiết, người ta đã tìm ra được phương pháp sau đây:

Lấy 4*ml* dung dịch 30% $HClO_4$ (*t.k.p.t* hay *t.k*), từ từ thêm vào đó NH_4OH (*t.k.p.t*), (t.l. riêng 0,91) cho đến khi được phản ứng kiềm nhẹ (thử với quì). Đun sôi dung dịch, để nguội và lọc qua giấy lọc gấp. Cô trên nồi cách thủy nước lọc đến gần khô (phần nước cái còn lại không quá 19*ml*). Để nguội ở nhiệt độ phòng, lọc hút tinh thể, ép mạnh và sấy khô ở 110°. Thu được 165–168*g* (95% $HClO_4$).

AMONI PESUFAT

Ammonium persulfuricum	*Ammonium persulfate*	*Ammonium Ueberschwefelsaures ammonium*

$(NH_4)_2S_2O_8$ TLPT 229,212

Tính chất

$(NH_4)_2S_2O_8$ là những tinh thể hình phiến không màu, đôi khi có màu lục nhạt. Khi đun nóng biến thànhamoni pyrosunfat $(NH_4)_2S_2O_7$ đồng thời không bị phân hủy; khi ẩm nó dần dần bị phân hủy, cho ra oxy và ozon. Dung dịch nước bị phân hủy ngay ở nhiệt độ phòng và nhất là khi đun nóng. Tốc độ phân hủy các dung dịch nước chậm lại khi pha loãng, cũng như khi có mặt các sunfat kim loại kiềm hay là phèn nhôm kali.

Độ tan của muối ở 0° là 36,7%; ở 15,5° là 42,7%.

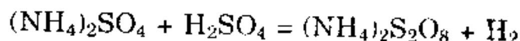
Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 3766–47, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 85% $(NH_4)_2S_2O_8$, hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất 75%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $(NH_4)_2S_2O_8$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước...	0,005	0,02
Bã còn lại sau khi nung	0,05	0,1
Clorua (Cl)	0,002	0,005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001	0,002
Sắt (Fe)	0,001	0,003
Mangan (Mn)	0,0001	0,0003

Điều chế



$$(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 = (NH_4)_2S_2O_8 + H_2$$

Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta tiến hành như sau. Đổ vào một bình dung dịch 2 lít, đường kính 15–20*cm*, một thể tích 1700*ml* dung dịch $(NH_4)_2SO_4$ *(t.k.p.t)* bão hòa với 5*ml* H_2SO_4 *(t.k.h.h*, t.l. riêng 1,84*)*, bình được làm lạnh bằng cách nhúng vào trong nước. Để điện phân dung dịch, người ta dùng những dây dẫn bằng platin, đường kính 0,75*mm* (chiều dài dương cực 150*mm*, chiều dài âm cực 70*mm*) làm điện cực khoảng cách giữa chúng độ 100*mm*. Cường độ dòng điện 6–7*A*, thế hiệu 10–11*V*. Nhiệt độ dung dịch khi điện phân không được quá 25–27°. Nếu trong quá trình điện phân, dung dịch bắt đầu có mùi NH_3 thì đổ thêm mấy chục mililít dung dịch bão hòa $(NH_4)_2SO_4$ trong H_2SO_4. Trong thời gian phân điện, cứ sau 3–4 giờ, lại ngắt dòng điện, cạo sạch điện cực và dùng thìa vớt lớp váng bẩn trong dung dịch. Sau 24 giờ điện phân, đổ thêm 90*g* $(NH_4)_2SO_4$ nghiền nhỏ và tiếp tục điện phân trong 60–70 giờ nữa, thỉnh thoảng lại khuấy đều. Người ta tách riêng những tinh thể $(NH_4)_2S_2O_8$ vừa xuất hiện, làm bão hòa một lần nữa dung dịch bằng $(NH_4)_2SO_4$ và axit hóa bằng H_2SO_4 rồi lại điện phân tiếp tục. Lọc hút kết tủa $(NH_4)_2S_2O_8$ (350–400*g*) và sấy ở nhiệt độ không quá 40°. Hiệu xuất dòng 60–70% (kể cả $(NH_4)_2S_2O_8$ trong dung dịch.

Thường thường trong thành phẩm có chứa hơn 90% $(NH_4)_2S_2O_8$ trong thành phẩm ít hơn thì người ta tinh chế bằng cách kết tinh. Muốn vậy, hòa tan 700*g* muối trong 700*ml* nước ấm (40–45°) dùng giấy lọc gấp để lọc nhanh dung dịch và ướp lạnh nước lọc bằng nước đá. Cho vào phễu lọc để hút tinh thể $(NH_4)_2S_2O_8$ đã tinh khiết và rửa với một ít nước. Thu được 240*g* (35%).

AMONI PHOTPHAT

Ammonium phosphoricum	*Ammonium tribasic*	*Ammonium phosphat dreibasisch*

$(NH_4)_3PO_4.3H_2O$ TLPT 203,143

Tính chất

$(NH_4)_3PO_4.3H_2O$ là những tinh thể không màu, dễ tan trong nước (19% ở 25°), không tan trong rượu và ete. Khi để ngoài không khí, một phần amoniac trong muối sẽ bị mất đi.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BHC 3040–51, thành phẩm hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất 95% $(NH_4)_3PO_4.3H_2O$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong thành phẩm $(NH_4)_3PO_4.3H_2O$ hạng tinh khiết như sau (%):

Chất không tan trong nước	0,005
Clorua (Cl)	0,002
Sunfat (SO_4)	0,02
Sắt (Fe)	0,002
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,002

Điều chế

Để điều chế thuốc thử, người ta trộn dung dịch 30*g* $(NH_4)_2HPO_4$ trong 300*ml* nước và 37,5*g* NH_4Cl trong 300*ml* nước, đun nóng hỗn hợp đến 60°, thêm vào đó 300*ml* NH_4OH (t.l. riêng 0,93) và để dung dịch nguội dần trong bình kín. Lọc hút tinh thể vừa tách ra và rửa với NH_4OH đậm đặc. Phơi muối trên tờ giấy lọc trong mấy giờ liền, xong cho vào bình có nút đậy thật kín.

AMONI POLYSUNFUA

Ammonium polysulfide — *Ammonium polysulfid*


$(NH_4)_2S_x$

Tính chất

$(NH_4)_2S_x$ chỉ có ở trong dung dịch. Tùy thuộc vào trị số của *x* mà dung dịch có từ màu vàng đến màu đỏ. Để lâu ngoài không khí, bị phân tích cho ra lưu huỳnh. Khi tác dụng với axit bị phân tích thành H_2S và S.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

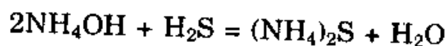
Theo ĐKKTTT Y–19–51, thành phẩm hạng *tinh khiết* phải

chứa nhiều nhất 6% NH_3 và ít nhất 16,5% lưu huỳnh.

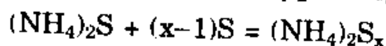
Lượng tạp chất tối đa cho phép trong thành phẩm hạng *tinh khiết* như sau (%):

Clorua (Cl)	0,02
Bã không bay hơi	0,25

Điều chế



$$2NH_4OH + H_2S = (NH_4)_2S + H_2O$$



$$(NH_4)_2S + (x-1)S = (NH_4)_2S_x$$

Để điều chế thành phẩm hạng *tinh khiết*, người ta làm cho bão hòa 220*ml* NH_4OH *(tinh khiết*, t.l. riêng 0,91) bằng H_2S cho đến khi lấy mẫu dung dịch màu hơi vàng cho tác dụng với dung dịch 5% $MgCl_2$, không thấy có kết tủa $Mg(OH)_2$ xuất hiện nữa thì thôi. Trộn vào dung dịch thu được ở trên 30*g* lưu huỳnh nghiền mịn (hay lưu huỳnh hoa) và để yên một hai ngày đêm để cho lưu huỳnh gần như hòa thí nghiệm hoàn toàn (thỉnh thoảng lắc).

AMONI SUNFAT

Ammonium sulfuricum *Ammonium sulfate* *Ammonium Schwefetsaures ammonium*

$(NH_4)_2SO_4$ TLPT 132,146

Tính chất

$(NH_4)_2SO_4$ là những tinh thể hình thoi. (T.l. riêng 1,77). Tan nhiều trong nước, không tan trong rượu, T. hủy 355°.]

Bảng 19 – *Độ tan $(NH_4)_2SO_4$ trong nước*

t°C	$(NH_4)_2SO_4$ %	t°C	$(NH_4)_2SO_4$ %	t°C	$(NH_4)_2SO_4$ %
0	41,4	40	44,8	80	48,8
10	42,2	50	45,8	90	49,8
20	43,0	60	46,8	100	50,8
30	43,8	70	47,9		

Bảng 20 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $(NH_4)_2SO_4$*

$(NH_4)_2SO_4$ %	d_4^{20}	$(NH_4)_2SO_4$ %	d_4^{20}	$(NH_4)_2SO_4$ %	d_4^{20}
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
1	1,0041	12	1,0691	24	1,1383
2	1,0101	14	1,0808	26	1,1496
4	1,0220	16	1,0924	28	1,1609
6	1,0338	18	1,1039	30	1,1721
8	1,0456	20	1,1154	35	1,2000
10	1,0574	22	1,1269	40	1,2277

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 3769–47 bất kỳ hạng thành phẩm nào cũng phải chứa ít nhất 25% NH_3.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $(NH_4)_2SO_4$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,002	0,005	0,01
Bã không bay hơi	0,005	0,02	0,06
Photphat (PO_4)	0,0005	0,001	0,002
Clorua (Cl)	0,0005	0,001	0,002
Thioxyanat (CNS)	0,005	0,01	0,02
Asen (As)	0,0002	0,0005	0,001
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,001	0,002
Sắt (Fe)	0,0002	0,0005	0,001
Nitrat (NO_3)	0,001	0,002	0,005

Ngoài ra còn phải kiểm tra *môi trường dung dịch nước* của thành phẩm. Pha một dung dịch chứa 5 ± 0,01*g* thành phẩm vào 50*ml* nước, nhỏ vào đó một giọt dung dịch rượu 0,2% metyl đỏ.

Thành phẩm được công nhận là thuốc thử, nếu màu đỏ vừa hiện ra sẽ chuyển thành màu vàng khi cho thêm vào đó một dung dịch NaOH có nồng độ chính xác 0,01*N* với một lượng không quá:

0,5*ml* đối với thành phẩm hạng				*t.k.h.h*
1*ml*	–	–	–	*t.k.p.t*
4*ml*	–	–	–	*t.k*

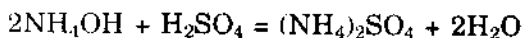
Điều chế

1. Có thể điều chế thuốc thử amoni sunfat bằng cách tinh chế sản phẩm kỹ thuật. Muốn vậy, hòa tan 150*g* $(NH_4)_2SO_4$ (*k. thuật*) trong 260*ml* nước, đun sôi dung dịch, cho thêm 1–2*g* $(NH_4)_2S_2O_8$ và đun sôi thêm mấy phút nữa để cho oxy hóa hoàn toàn tạp chất sắt (II) thành sắt (III). Kiểm tra để đảm bảo sự oxy hóa đã hoàn toàn (không có màu chàm hay kết tủa khi cho $K_3[Fe(CN)_6]$ vào mẫu dung dịch thử đã lọc kỹ), nếu thấy cần thiết thì cho thêm $(NH_4)_2S_2O_8$.

Sau khi đã oxy hóa hoàn toàn, đổ NH_4OH vào cho đến khi có phản ứng kiềm mạnh, đun sôi và lọc. Nước lọc không màu đổ vào bát sứ và cô cho đến trạng thái hồ lỏng và để nguội ở nhiệt độ phòng. Lọc hút tinh thể, rửa từ hai đến ba lần với nước cất lạnh và phơi khô ở nơi ấm.

Thành phẩm điều chế theo phương pháp này thường có chứa một lượng đáng kể canxi (đến 0,2%); có thể tách ra bằng cách kết tủa với dung dịch amoni oxalat trong môi trường kiềm $(NH_4)_2CO_3$.

2. Có thể điều chế thành phẩm tinh khiết hơn khi trung hòa nước amoniac với axit sunfuric:



$$2NH_4OH + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$$

Lấy 270*ml* NH_4OH (*k. thuật*), (t.l. riêng 0,91), ướp lạnh bằng

nước đá hay tuyết, khuấy đều, đồng thời đổ vào đó 850*ml* 20% H_2SO_4. Dung dịch thu được phải có mùi amoniac (nếu cần cho thêm vào một ít NH_4OH).

Đun sôi dung dịch, lọc và cô trong bát sứ theo phương pháp 1.

AMONI SUNFUA

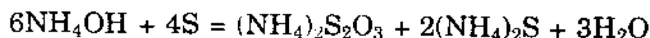
Ammonium sulfuratum	*Ammonium sulfide*	*Ammonium sulfid*

$(NH_4)_2S$ TLPT 68,146

Tính chất

$(NH_4)_2S$ không điều chế được ở trạng thái rắn. Dung dịch $(NH_4)_2S$ trong nước là một chất lỏng không màu có mùi amoniac và dihydro sunfua, dung dịch có phản ứng kiềm, dù có làm thật lạnh cũng không thể tách được tinh thể muối rắn ra khỏi dung dịch.

Để ra ngoài không khí dung dịch bị vàng ngay, đồng thời tạo thành polysunfua và thiosunfat. Có thể giải thích điều đó là do sự oxy hóa dihydro sunfua để tạo thành nước và lưu huỳnh, đồng thời lưu huỳnh tác dụng với $(NH_4)_2S$ cho ra amoni polysunfua $(NH_4)_2S_x$ màu vàng. Tất nhiên, thiosun–fat tạo thành là do sự tương tác của lưu huỳnh với NH_4OH:



$$6NH_4OH + 4S = (NH_4)_2S_2O_3 + 2(NH_4)_2S + 3H_2O$$

Muốn bảo quản tốt $(NH_4)_2S$, phải đựng trong các bình thật kín, đựng đầy dung dịch sát đến tận nút (hay trong khí quyển nitơ).

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 3767–47, lượng tạp chất tối đa cho phép trong dung dịch $(NH_4)_2S$ ứng với hạng *t.k.p.t* như sau (%):

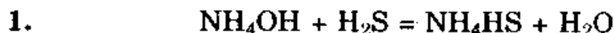
Bã không bay hơi	0,005
Cacbonat (CO_3)	0,005
Clorua (Cl)	0,002

Ngoài ra, dung dịch phải trong suốt, không màu, không cặn và chứa ít nhất 8,0% lưu huỳnh dạng sunfua.

Phải kiểm tra để đảm bảo trong thành phẩm *không có asen, antimon và thiếc*. Lấy 50*ml* thành phẩm, đổ axit clohydric (t.l. riêng 1,12) vào đó để có môi trường axit, vẩn đục phải có màu trắng tinh, không được gợn màu vàng hay màu nâu.

Điều chế

1.



$$NH_4OH + H_2S = NH_4HS + H_2O$$



$$NH_4HS + NH_4OH = (NH_4)_2S + H_2O$$

Lấy một dung dịch loãng NH_4OH (nồng độ không quá 8%) có thể tích xác định rồi chia ra làm hai phần. Làm bão hòa phần thứ nhất bằng H_2S lấy dư để tạo thành NH_4HS trong dung dịch, sau đó đổ phần NH_4OH thứ hai vào.

Phương pháp này không áp dụng được cho các dung dịch NH_4OH đậm đặc, vì sự bão hòa bằng dihydro sunfua không tiến hành đến cùng được. Vì vậy, muốn điều chế $(NH_4)_2S$ từ dung dịch NH_4OH đậm đặc, người ta làm bão hòa dung dịch này bằng dihydro sunfua để được ngay $(NH_4)_2S$.

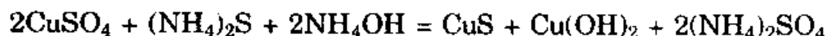
Để xác định điểm cuối của phản ứng trung hòa, thỉnh thoảng người ta lấy một mẫu chất lỏng và cho thêm vào đó dung dịch $CuSO_4$. Lọc bỏ kết tủa CuS và thử môi trường nước lọc: nó phải là trung hòa; còn sự có mặt của axit tự do chứng tỏ dung dịch đã bão hòa dihydro sunfua và tạo thành NH_4HS theo như phương trình:



$$2NH_4HS + 2CuSO_4 = 2CuS + (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4$$

Trong trường hợp này phải cho thêm vào một ít NH_4OH. Nếu nước lọc không có phản ứng axit, thì lấy kết tủa CuS trên giấy lọc xử lý trực tiếp với NH_4OH.

Nước lọc phải không có màu. Nếu có màu chàm tức là chưa đến điểm trung hòa và trong dung dịch còn NH_4OH, do đó đã kết tủa $Cu(OH)_2$, chất này tan được trong NH_4OH dư để tạo thành phức chất:

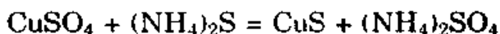


$$2CuSO_4 + (NH_4)_2S + 2NH_4OH = CuS + Cu(OH)_2 + 2(NH_4)_2SO_4$$



$$Cu(OH)_2 + 4NH_4OH = [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O$$

Trong trường hợp này, cho thêm một ít H_2S lội qua dung dịch. Nước lọc không có phản ứng axit và dung dịch không có màu chàm sau khi xử lý kết tủa CuS với amoniac chứng tỏ chính xác phản ứng trung hòa:



$$CuSO_4 + (NH_4)_2S = CuS + (NH_4)_2SO_4$$

2. Để điều chế dung dịch $(NH_4)_2S$ không chứa tạp chất CO_2, người ta cho khí H_2S đi qua NH_4OH (không được chứa CO_2) với tốc độ đếm được từng bóng. Việc bão hòa dung dịch được tiến hành cho đến khi thêm 1–2*ml* mẫu thử vào 1–2*ml* dung dịch $MgCl_2$ 5%, thì vẩn đục không xuất hiện ngay lập tức, mà phải sau 2–3*ph* (tạo thành một vàng ở chỗ tiếp xúc của các lớp).

Còn nếu vẩn đục xuất hiện ngay, thì cho tiếp H_2S đi qua một phút nữa, rồi tiến hành thử như trên.

AMONI TACTRAT

Ammonium tartaricum	*Ammonium tartrate*	*Ammonium tartrat*

$(NH_4)_2C_4H_4O_6$ TLPT 184,156

Tính chất

$(NH_4)_2C_4H_4O_6$ là những tinh thể trắng hệ đơn tà, (t.l. riêng 1,60). Tan nhiều trong nước. Để lâu ngoài không khí nó dần dần mất NH_3 và chuyển hóa thành $(NH_4)_2C_4H_4O_6$. Dung dịch nước để lâu sẽ bị mốc.

Bảng 21 – *Tỷ trọng các dung dịch nước*

$(NH_4)_2C_4H_4O_6$ %	d_4^{18}	$(NH_4)_2C_4H_4O_6$ %	d_4^{18}
0,6	1,0020	9,2	1,0411
0,15	1,0045	18,4	1,0802
2,3	1,0099	35,8	1,1545
4,6	1,0209		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường



Theo TCQG 4951–51, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99% $(NH_4)_2C_4H_4O_6$, còn hạng *t.k.* phải chứa ít nhất 98%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $(NH_4)_2C_4H_4O_6$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Bã còn lại sau khi nung	0,02	0,05
Clorua (Cl)	0,002	0,005
Sunfat (SO_4)	0,01	0,02
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,001
Sắt (Fe)	0,0005	0,001

Điều chế

Hòa tan 90*g* axit $(NH_4)_2C_4H_4O_6$ *(t.k)* trong 100*ml* nước cất, đun nóng đến 50–60°. Cho thêm từ từ vào dung dịch (khoảng 115*g*) $(NH_4)_2CO_3$ *(t.k.p.t)* cho đến khi được môi trường kiềm yếu (thử với phenolphthalein). Đun sôi trong 20–30*ph*, cô trên nồi cách thủy cho đến khi xuất hiện một lớp váng tinh thể, lọc nhanh và làm nguội nước lọc. Lọc hút tinh thể vừa xuất hiện. Thu được gần 85*g* (80%0 thành phẩm hạng tinh khiết.

AMONI THIOXYANAT

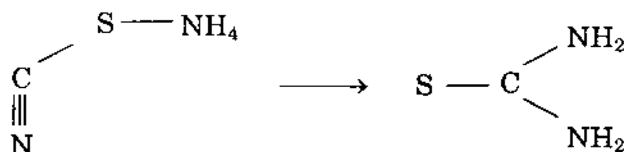
Ammonium rhodanatum	*Ammonium rhodanate*	*Ammonium rhodanid*
Ammonium sulpocyanatum	*Ammonium thiocyanate*	*Rhodanammonium*

NH_4CNS TLPT 76,125

Tính chất

NH_4CNS là những thỏi đơn tà óng ánh không màu, (t.l. riêng 1,31), chảy rữa ngoài không khí ẩm. Tan nhiều trong nước và

rượu. Khi tan trong nước hút nhiệt mạnh, chẳng hạn khí trộn 133 phần NH_4CNS với 100 phần nước theo trọng lượng ở 13°, thì nhiệt độ hỗn hợp hạ xuống --18°. T chảy 149,7°. Bị phân tích 172°. Khi đun nóng 70°, một phần chuyển thành thioure:



Dung dịch nước NH_4CNS đậm đặc khi để ra ngoài ánh sáng dần dần biến thành màu đỏ; điều đó có thể giải thích là do tạo thành pethioxyanat $HC_3N_3S_3$.

Bảng 22 – *Độ tan NH_4CNS trong nước.*

t°C	NH_4CNS %	t°C	NH_4CNS %
15	60,5	40	70,4
20	62,7	50	74,1
25	64,3	60	77,7
30	66,5	70	80,8

Bảng 23 – *Tỷ trọng các dung dịch nước NH_4CNS*

NH_4CNS %	d_4^{18}	NH_4CNS %	d_4^{18}	NH_4CNS %	d_4^{18}
1	1,0009	14	1,0309	38	1,0318
2	1,0032	18	1,0402	42	1,0910
4	1,0078	22	1,0495	46	1,1007
6	1,0124	26	1,0589	50	1,1108
8	1,0170	30	1,0645	54	1,1214
10	1,0216	34	1,0730	58	1,1322

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

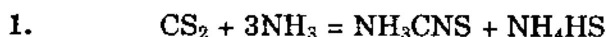
Theo TCQG 3768–47, bất kỳ hạng thành phẩm nào cũng phải chứa ít nhất 98% NH_4CNS.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm NH_4CNS như sau (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01	0,02
Bã không bay hơi	0,01	0,02	0,05
Clorua (Cl)	0,002	0,005	0,02
Sunfat (SO_4)	0,005	0,02	0,04
Sắt (Fe)	0,0001	0,0004	0,0008
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0002	0,0005	0,001

Điều chế

Phải hết sức thận trọng! Cacbon disunfua *rất dễ cháy và bốc cháy ngay khi để gần những vật nóng. Hỗn hợp hơi CS_2 với không khí nổ mạnh.* Dụng cụ điều chế không được để gần chốt hãm điện và bật điện, đèn khí đang cháy hay bếp điện đang cắm điện cũng như bếp điện đã rút chốt điện nhưng còn đang nóng. Ngoài ta, vì CS_2 là chất độc và một lượng lớn các chất NH_4HS, H_2S và NH_3 sẽ thoát ra trong quá trình điều chế NH_4CNS, cho nên *bắt buộc phải làm trong tủ có máy hút mạnh.*



1. $$CS_2 + 3NH_3 = NH_3CNS + NH_4HS$$

Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.h.h* hay *t.k.p.t* người ta nghiên cứu phương pháp sau đây:

Lấy bình cổ rộng có dung tích gần 1*l*, đổ vào đó 110g cacbon disunfua (h.3) và 330*ml* dung dịch 25% NH_4OH. Nút bình được nắp với ống sinh hàn 2 và bộ máy khuấy thủy tinh 3 có bầu thủy ngân (hay nước) 4.

Dụng cụ đặt vào chậu nước nóng không quá 30° *(trong tủ hút)* và cho chạy máy khuấy. Biết được phản ứng kết thúc (sau mấy tiếng đồng hồ) khi lớp nước phía dưới (lớp cacbon disunfua) không còn nữa.

Đổ chất nước vào bát sứ và cho bay hơi trên nồi cách thủy (cấm lửa) lúc đầu ở 50° sau tăng dần lên 100°. Ngừng đun khi không còn bọt khí thoát ra, khi đó dung dịch hình như mất màu.



Hình 3. Dụng cụ để điều chế amoni thioxyanat

1. Bình cổ rộng;
2. Ống sinh hàn;
3. Máy khuấy;
4. Bầu thuỷ ngân (hay nước)

Lọc dung dịch đang nóng và nước lọc đem cô trên nồi cách thủy cho đến khi bão hòa. Thử lấy một ít nước lọc đó đặt lên mặt kính và để nguội, khi thấy nó kết tinh hầu hết là được. Đem lọc dung dịch bão hòa khi còn đang nóng và làm nguội. Tinh thể xuất hiện (gần 75*g*) thường có chứa tạp chất sunfat.

Để tinh chế, người ta hòa chúng trong 40*ml* nước nóng (70–80°), lọc, cô cho đến khi được một lớp váng tinh thể và làm lạnh. Lọc hút tinh thể tinh khiết và phơi ở một nơi ẩm và khô. Thu được 60–65*g* NH_4CNS hạng *t.k.p.t.* Cho kết tinh lại ta sẽ được thành phẩm hạng *t.k.h.h.*

Đem cô phần nước lọc của lần kết tinh thứ nhất và thứ hai có thể thu thêm được một lượng khá lớn thành phẩm, nhưng trong đó lẫn nhiều tạp chất sunfat. Vì vậy, trong trường hợp phải điều chế với qui mô lớn thì nên tinh chế dung dịch theo như đã chỉ dẫn ở điểm 2 dưới đây.

2. Để tinh chế, người ta hòa tan 270*g* thành phẩm kỹ thuật trong 100*ml* nước, đun nóng đến 60° cho thêm 5–10*g* BaS, 2*ml* NH_4OH (t.l. riêng 0,91) và 10–25*g* $Ba(OH)_2.8H_2O$ để kết tủa các kim loại nặng và ion SO_3^{2-}. Sau khi để lắng, gạn lấy phần dung

dịch, cho thêm vào 1*ml* NH_4OH và 0,5*g* than hoạt tính và cô ở 60° đến (t.l. riêng 1,15), lọc và làm lạnh, đồng thời khuấy đều.

Tinh thể amoni thioyanat, được tách ra có chứa 95–97% NH_4CNS; đem lọc hút (thu được 70–80*g*) và hòa tan trong 40*ml* nước cất nóng 60°, kiểm tra trong thành phẩm có ion SO_4^{2-} và Ba^{2+} hay không bằng các phản ứng thông thường. Nếu có thì người ta kết tủa chúng bằng cách cho thêm từng giọt $Ba(OH)_2$ hay $(NH_4)_2SO_4$ nhưng tránh đừng cho thừa thuốc thử. Cho thêm 0,5*g* than hoạt tính, lọc nóng ở 60°, cho vào bát sứ và làm lạnh. Đem lọc hút tinh thể vừa mới tách ra, rửa với 2–3*ml* nước và sấy khô ở 30–40°. Thu được gần 40*g* (15%) thành phẩm hạng *t.k.p.t*.

Xử lý nước cái theo như phương pháp chỉ dẫn ở trên có thể thu thêm được một lượng thành phẩm nữa.

AMONI VONFAMAT

Ammonium wolframicum	*Ammonium tungstate*	*Ammonium parawolframat*

$(NH_4)_5H_5[H_2(WO_4)_6].H_2O$ TLPT 1602,79

Tính chất

Amoni vonfamat $(NH_4)_5H_5[H_2(WO_4)_6].H_2O$ là những hình lăng trụ đơn tà. Tan được trong nước. Bị phân tích khi đun nóng; ở 60° bắt đầu mất amoniac.

Bảng 9 – *Độ tan* NH_4CO_3 *trong nước.*

t°C	$(NH_4)_5H_5[H_2(WO_4)_6].H_2O$ %	t°C	$(NH_4)_5H_5[H_2(WO_4)_6].H_2O$ %
17	1,06	49	4,34
25	1,59	62	6,14
35	2,42	70	7,97

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

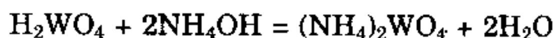
Theo ĐKKTBHC 2076–49, thành phẩm hạng *t.k.p.t* và *t.k.h.h*

phải chứa ít nhất 85% và nhiều nhất 89% WO_3 (bã còn lại sau khi nung).

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước...	0,01	0,02
Sunfat (SO_4)	0,02	0,05
Clorua (Cl)	0,01	0,02
Chất không kết tủa với H_2S trong môi trường axit axetic	0,05	0,05

Điều chế



$$H_2WO_4 + 2NH_4OH = (NH_4)_2WO_4 + 2H_2O$$



$$6(NH_4)_2WO_4 + 7HCl = (NH_4)_5H_5[H_2(WO_4)_6] + 7NH_4Cl$$

Hòa tan trong bát sứ đặc *trong tủ hút*, 60*g* H_2WO_4 *(k.thuật)* (~75% WO_3) trong 155ml NH4OH (t.l. riêng 0,91). Trong quá trình hòa tan, khuấy đều và đun nóng đến 60–70°; lọc dung dịch qua giấy lọc gấp và cho bốc hơi đến (t.l. riêng 1,18–1,20). Sau đó đổ dung dịch vào bát sứ; để kết tủa vonfamat, rót axit clohydric (gần 60*ml*), (t.l. riêng 1,19) vào bát sứ cho đến khi đạt được môi trường kiềm yếu (thử với quỳ) khuấy mạnh trong khi tiến hành kết tủa. Để yên trong 2–3 giờ; đổ dung dịch đi và lọc hút tinh thể.

Để tinh chế, người ta đổ vonfamat (trộn đều) vào hỗn hợp đun nóng 75–80° gồm 10*g* HNO_3 *(t.k.p.t* có t.l. riêng 1,4*)* và 80*g* axit clohydric (*t.k.p.t* có trọng lượng riêng 1,19). Tiếp tục đun nóng 2–3 giờ đồng thời trộn đều. Rửa sạch kết tủa H_2WO_4 với nước nóng cho đến khi không còn ion Cl^- (dùng khoảng 6*l* nước), lọc hút kết tủa và hòa tan trong 130*ml* NH_4OH (t.l. riêng 0,91); đun nóng đến 50–60°. Lọc, cô nước lọc đến (t.l. riêng 1,18–1,20); để kết tủa vonfamat cho thêm axit clohydric *(t.k.h.h* có trọng lượng riêng 1,19 đến môi trường kiềm yếu (thử với quỳ) vào khoảng 30*ml* HCl*)*. Sau 10–12 giờ đem lọc hút tinh thể vonfamat, dùng 30*ml* nước cất để rửa và sấy khô ở 40°. Thu được gần 40*g* (80%).

AMONIAC

Ammoniac *Ammoniak* *Ammoniak*

NH_3 TLPT 17,032

Tính chất

NH_3 là chất khí không màu, có mùi đặc biệt (ở dạng hoàn toàn tinh khiết amoniac có mùi hăng, ít giống mùi amoniac thường). 1*l* NH_3 ở điều kiện tiêu chuẩn nặng 0,7708*g*. Tỷ trọng đối với không khí 0,5962. T chảy –77,7°, T sôi –33,4°. Ở nhiệt độ phòng dưới áp suất 6–7*atm* có thể chuyển amoniac thành trạng thái lỏng. T.l. riêng của HN_3 lỏng ở 0° bằng 0,638. trong môi trường oxy, amoniac cháy với ngọn lửa màu hơi lục, cho nitơ và nước. Hỗn hợp bốn thể tích NH_3 và ba thể tích O_2 nổ mạnh khi châm lửa. Amoniac tan rất nhiều trong nước, tỏa nhiệt mạnh khi tan. NH_3 tan với một lượng đáng kể trong alcol etylic và các alcol khác.

Bảng 25 – *Độ tan NH_3 trong nước theo nhiệt độ ở áp suất tiêu chuẩn*

t°C	*g* NH_3 trong 1 t. tích nước	t. tích NH_3 trong 1 t. tích nước	t°C	*g* NH_3 trong 1 *g* nước	t. tích NH_3 trong 1 t. tích nước	t°C	*g* NH_3 trong 1 *g* nước
0	0,875	1176	20	0,526	702	40	0,307
2	0,833		22	0,499		42	0,290
4	0,792	1047	24	0,474	639	44	0,275
6	0,751		26	0,449		46	0,259
8	0,731	947	28	0,426	586	48	0,244
10	0,679		30	0,403		50	0,229
12	0,645	857	32	0,382		52	0,214
14	0,612		34	0,362		54	0,200
16	0,582	775	36	0,343		56	0,186
18	0,554		38	0,324			

Bảng 26 – *Tỷ trọng các dung dịch nước NH_3 ở 15°*

d_{15}^{15}	NH_3 %	g NH_3 trong 1*l* dung dịch	Hiệu chỉnh ±1°
1,000	0,00	0,0	0,00018
0,998	0,45	4,5	0,00018
0,996	0,91	9,1	0,00019
0,994	1,37	13,6	0,00019
0,992	1,84	18,2	0,00020
0,990	2,31	22,9	0,00020
0,988	2,80	27,7	0,00021
0,986	3,30	32,5	0,00021
0,984	3,80	37,4	0,00022
0,982	4,30	42,2	0,00022
0,980	4,80	47,0	0,00023
0,978	5,30	51,8	0,00023
0,976	5,80	56,6	0,00024
0,974	6,30	61,4	0,00024
0,972	6,80	66,1	0,00025
0,970	7,31	70,9	0,00025
0,968	7,82	75,7	0,00026
0,966	8,33	80,5	0,00026
0,964	8,84	85,2	0,00027
0,962	9,35	89,9	0,00028
0,960	9,91	95,1	0,00029
0,958	10,47	100,3	0,00030
0,956	11,03	105,4	0,00031

d_{15}^{15}	NH_3 %	*g* NH_3 trong 1*l* dung dịch	Hiệu chỉnh ± 1°
0,954	11,60	110,7	0,00032
0,952	12,17	115,9	0,00033
0,950	12,74	121,0	0,00034
0,948	13,31	126,2	0,00035
0,946	13,88	131,3	0,00036
0,944	14,46	136,5	0,00037
0,942	15,04	141,7	0,00038
0,940	15,63	146,9	0,00039
0,938	16,22	152,1	0,00040
0,936	16,82	157,4	0,00041
0,934	17,42	162,7	0,00041
0,932	18,03	168,0	0,00042
0,930	18,64	173,4	0,00042
0,928	19,25	178,8	0,00043
0,926	19,87	184,2	0,00044
0,924	20,49	189,3	0,00045
0,922	21,12	194,7	0,00046
0.920	21,75	200,1	0,00047
0,918	22,39	205,6	0,00048
0,916	23,03	210,9	0,00049
0,914	23,68	216,3	0,00050
0,912	24,33	221,9	0,00051
0,910	24,99	227,4	0,00052
0,908	25,65	232,9	0,00053
0,906	26,31	238,3	0,00054
0,904	26,98	243,9	0,00055
0,902	27,65	249,4	0,00056
0,900	28,33	255,0	0,00057
0,898	29,01	260,5	0,00058

d_{15}^{15}	NH_3 %	*g* NH_3 trong 1*l* dung dịch	Hiệu chỉnh ± 1°
0,896	29,69	266,0	0,00059
0,894	30,37	271,5	0,00060
0,892	31,05	277,0	0,00060
0,890	31,75	282,6	0,00061
0,888	32,50	288,6	0,00062
0,886	33,25	294,6	0,00063
0,884	43,10	301,4	0,00064
0,882	34,95	308,3	0,00065

Bảng 27–*Độ tan NH_3 trong nước theo áp suất*
(số g NH_3 trong 1ml nước ở 0^0C; áp suất tính theo mmHg)

Áp suất	NH_3 *g*	Áp suất	NH_3 *g*
0	0,000	684	0,968
38	0,175	760	1,037
76	0,275	836	1,117
114	0,351	912	1,208
152	0,411	988	1,310
190	0,465	1064	1,415
228	0,515	1140	1,526
304	0,607	1216	1,645
380	0,690	1292	1,779
456	0,768	1368	1,906
532	0,840	1444	2,046
608	0,906	1520	2,195

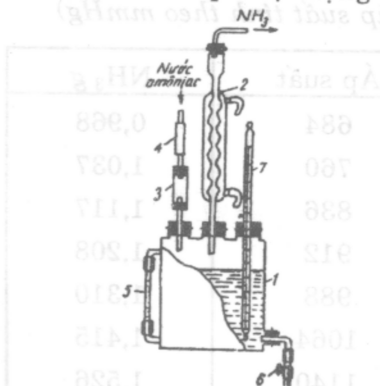
A. Khí amoniac

Điều chế

1. Để điều chế khí amoniac, tiện lợi nhất là đi từ dung dịch nước amoniac đậm đặc bằng cách cho bốc hơi từ từ. Hình 4 trình

bày dụng cụ để điều chế một lượng lớn NH_3. Bình chứa *1* là một đoạn ống sắt chiều cao 11*cm* và đường kính là 9*cm*, phía dưới có đáy là phía trên có nắp ba cổ: một cổ để cắm nhiệt kế 7 xuống sâu gần đến đáy, một cổ đặt ống sinh hàn *2*, và cổ thứ ba đặt ống thủy tinh *3* dùng để quan sát tốc độ của nước amoniac từ chai chảy vào (không vẽ trên hình). Tốc độ được điều hòa bằng kẹp vít *4*. Phía bên cạnh có đặt ống thủy tinh đo nước *5*, và phía dưới có đặt ống kẹp vít *6*.

Đổ nước vào bình chứa *1* đến già nửa bình, đun nóng đến 98°. Mở kẹp *4* cho nước amoniac nhỏ giọt vào theo một tốc độ cần thiết. Khẽ mở khóa kẹp *6* thế nào cho mực nước trong bình chứa đứng yên. Cho amoniac thoát ra lội qua bình rửa Tisenkô đựng nước cất và đi qua cột đựng KOH rắn để sấy khô.



Hình 4. Dụng cụ của Pôpôp để điều chế amoniac.

1. Bình chứa bằng sắt; **2.** Ống sinh hàn; **3.** Ống thuỷ tinh để quan sát tốc độ chuyển nước amoniac vào bình; **4.** Kẹp vít; **5.** Ống thuỷ tinh đo nước; **6.** Ống dẫn kẹp vít; 7. Nhiệt kế.

Khéo điều chỉnh, dụng cụ có thể làm việc liên tục hàng giờ, đồng thời trong chất thải ra không chứa quá 2% NH_3. Để đảm bảo cho dụng cụ làm việc đều đặn nên bọc bình bằng một lớp amiăng.

2. Nếu cần thiết điều chế NH_3 không chứa tạp chất gồm những bazơ pyridin, thì người ta cho thêm 1% $KMnO_4$ vào nước amoniac ban đầu. Người ta được một chất nước vẩn đục và sử dụng nó để điều chế amoniac theo phương pháp *1* mà không phải lọc.

Có thể điều chế NH_3 không chứa tạp chất gồm những bazơ pyridin bằng cách khác. Trước tiên trung hòa amoniac bằng axit clohydric tinh khiết và cho bốc hơi dung dịch NH_4Cl vừa thu được cho đến khi tinh khiết, sau đó đổ thêm vào dung dịch 10% theo thể

tích HNO_3 (t.l. riêng 1,14) và đun sôi cho đến khi clo không còn thoát ra nữa. Để nguội dung dịch, lọc hút tinh thể vừa tạo thành; dùng một lượng tối thiểu để hòa tan tinh thể và một lần nữa đổ thêm 10% thể tích dung dịch HNO_3 (t.l. riêng 1,4

Vào và đun sôi cho đến khi hết mùi clo. Cho bốc hơi dung dịch và xử lý NH_4Cl thu được theo phương pháp *3*.

3. Cho vào bình cầu một hỗn hợp gồm năm phần trọng lượng NH_4Cl nghiền nhỏ và bảy phần trọng lượng vôi kỹ thuật vừa tôi. Đổ thêm vào hỗn hợp này mười phần trọng lượng nước và khuấy đều. Khi đem bình cầu chưng cách cát ta thu được một dòng khí bốc ra đều đặn, khí này cho lội qua bình rửa Tisenkô chứa một ít nước và cho qua KOH rắn để sấy khô. Có thể thay thế NH_4Cl bằng $(NH_4)_2SO_4$ và $Ca(OH)_2$ bằng KOH hay NaOH.

4. Có thể tinh chế amoniac sạch hết oxy theo phương pháp đã mô tả ở chương *Nitơ (Nitơ,* điểm *4).*

B. Dung dịch nước amoniac

(nước amoniac, amoni hydroxyt)

Tính chất

Dung dịch nước amoniac là một chất lỏng không màu, nhẹ hơn nước, có mùi đặc trưng có phản ứng kiềm mạnh. NH_4OH có hằng số phân ly *Không* = $1,8.10^{-5}$. Khi đun sôi, tất cả amoniac thoát ra dưới dạng khí.

Dung dịch NH_3 trong nước đối xử như một dung dịch amoni hydroxyt NH_4OH, nhưng ở nhiệt độ thường không thể điều chế hợp chất này dưới dạng tinh khiết. Tuy vậy, sự nghiên cứu đường cong nóng chảy của hệ H_2O–NH_3 chứng tỏ có các hợp chất $2NH_3.H_2O$ hay là $(NH_4)_2O$ gọi là amoni oxyt với T chảy –78,9°, và $NH_3.H_2O$ hay là NH_4OH gọi là amoni hydroxyt với T chảy –79°; những hợp chất này tạo thành những tinh thể không màu.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 3760–47, nước amoniac hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất từ 25 đến 27% NH_3.

Lượng tạp chất tối đa cho phép NH_4OH hạng *t.k.p.t.* như sau (%):

Bã còn lại sau khi nung	0,003
Muối cacbonat (CO_3)	0,002
Clorua (Cl)	0,0001
Lưu huỳnh tổng cộng (qui ra SO_4)	0,0003
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0001
Sắt (Fe)	0,00002
Canxi (Ca)	0,0001
Magiê (Mg)	0,0001

Ngoài ra, phải kiểm tra để bảo đảm trong thành phẩm không có *tạp chất khử $KMnO_4$*: pha loãng 3*l* thành phẩm với 5*l* nước, cho thêm vào 40*ml* H_2SO_4 *(t.k.h.h)*, (t.l. riêng 1,11) và hai giọt dung dịch $KMnO_4$ 0,1*N*. Đun sôi dung dịch trong 5*ph*. Đem so sánh với nước, dung dịch thử phải hiện rõ màu hồng.

Điều chế

1. Cho khí amoniac lội qua nước cất được ướp lạnh bằng nước đá. Amoniac tan nhiều trong nước, do đó dung dịch có thể bị hút vào ống dẫn khí. Vì vậy, tốt nhất là dùng bình Tisenko để hút khí và phải tháo dụng cụ kịp thời trước khi ngừng cung cấp khí.

Nếu dùng amoni sunfat kỹ thuật làm nguyên liệu ban đầu để điều chế khí amoniac thì nước amoniac điều chế ra bao giờ cũng có lẫn pyridin.

2. Để điều chế dung dịch nước amoniac không lẫn axit cacbonic, người ta đổ vào bình cầu dung tích 1*l* nối với ống sinh hàn, 500*ml* dung dịch đậm đặc NH_4OH, cho thêm vào gần 10*g* vôi mới tôi. Đậy kín ống sinh hàn bằng ống đựng hỗn hợp vôi xút. Thường xuyên khuấy đều bình cầu trong vòng một ngày đêm.

Pha sẵn 300–400*ml* nước không chứa khí CO_2, muốn vậy người ta làm nguội nước cất đun sôi bằng một dòng khí. Muốn cho trong không khí không có CO_2 người ta cho dòng không khí lội qua dung dịch KOH đậm đặc và qua cột chứa hỗn hợp vôi xút.

Bình cầu chứa NH_4OH đặt trên nồi chưng cách thủy, và lắp với ống sinh hàn sao cho đầu kia của ống sinh hàn nằm chếch về phía trên, nối đầu đó với bình thu đựng 300-400*ml* nước không lẫn CO_2. Khi chưng cách thủy, amoniac được chuyển vào bình thu và ở đấy nó bị nước hấp thụ hoàn toàn.

3. Có thể điều chế những lượng nhỏ dung dịch nước amoniac với độ tinh khiết cao bằng phương pháp chưng cất đẳng nhiệt. Bỏ vào đáy bình hút ẩm ít cục KOH hoặc NaOH, rồi rót vào đó 500*ml* NH_4OH (t.l. riêng 0,88). Trên tấm sứ đặt một bát sứ lớn hoặc bát bằng polyetylen đựng 250*m* nước cất hai lần. Đậy nắp hình hút ẩm lại, rồi để yên từ bốn đến năm ngày đêm. Trong bát thu được dung dịch amoniac (t.l. riêng 0,94) (~ 14,5% NH_3).

ANHYDRIT NTIMONIC

Acidum sibicum anhydricum	*Antimonic acid* *Antimony pentaoxide*	*Antimon pentoxyd* *Antimonsaure anhydrid*

Sb_2O_2 TLPT 323,52

Tính chất

Sb_2O_2 là một loại bột màu vàng nhạt, (t.l. riêng 5,6), ít tan trong nước (0,186% ở 15–20°). Dung dịch thử với quỳ cho phản ứng axit. Tan trong axit clohydric và KOH. Ở 300° mất oxy và chuyển thành Sb_2O_4.

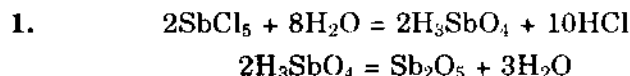
Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTLHN° 4268–53, thành phẩm hạng *t.k.p.t.* phải chứa ít nhất 90% Sb_2O_5, hạng *tinh khiết* ít nhất 87%. Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm Sb_2O_5 như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không kết tủa với H_2S (dưới dạng sunfat)	0,1	0,3
Atimon trioxyt (Sb_2O_3)	3,0	4,5

Sắt (Fe)	0,005	0,008
Chì (Pb)	0,001	0,002
Asen (As)	0,02	0,05

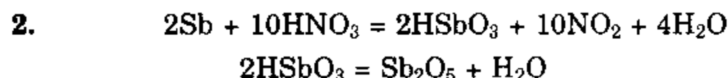
Điều chế



1. $$2SbCl_5 + 8H_2O = 2H_3SbO_4 + 10HCl$$

$$2H_3SbO_4 = Sb_2O_5 + 3H_2O$$

Lấy một lượng antimon pentaclorua cho vào lượng nước lạnh nhiều gấp 20–25 lần và để yên trong mấy giờ đồng hồ. Lọc kết tủa vừa tạo thành và rửa ngay với nước lạnh rồi sấy khô ở 275° cho đến khi có trọng lượng không đổi.



2. $$2Sb + 10HNO_3 = 2HSbO_3 + 10NO_2 + 4H_2O$$

$$2HSbO_3 = Sb_2O_5 + H_2O$$

Hòa tan bột kim loại antimon vào HNO_3 đậm đặc và đun nóng cho đến khi nitơ oxyt hầu như không còn thoát ra nữa. Thu được một thứ hồ lỏng, đem chưng khô; sấy khô kết tủa từ từ (không quá 150°) cho đến khi hết mùi nitơ oxyt.

ANHYDRIT ANTIMONO

Stibium oxydatum
Flores antimoni

Antimonious oxide
Antimony oxide
Antimonious acid anhydride

Antimon trioxyd
Antimonigsaure anhydrid

Sb_2O_3 TLPT 291,52

Tính chất

Sb_2O_3 là chất lưỡng hình, thường có dạng tinh thể hình thoi, nhưng khi thăng hoa trong bầu khí trơ ở nhiệt độ nung đỏ thì có dạng tinh thể lập phương đều. Sb_2O_3 điều chế bằng phương pháp kết tủa là một thứ bột rắng mịn, (t.l. riêng 5,67). Khi đun nóng hóa vàng, nhưng để nguội thì trở lại màu trắng. Ở 656° nóng chảy thành chất lỏng màu vàng nhạt hay xám, nhưng khi nguội, đông lại thành một khối trắng giống amiăng, óng ánh như tơ. Ở nhiệt độ khá cao (không có không khí) thăng hoa, nhưng thành

phần không thay đổi. Rất ít tan trong nước, rượu và axit loãng. Dễ tan trong axit clohydric đậm đặc, trong dung dịch axit oxalic và axit tactric, cũng như trong các axit bốc khói HNO_3 và H_2SO_4.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

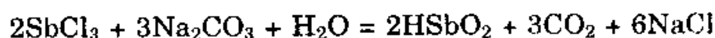
Theo ĐKKTTT, thành phẩm phải chứa ít nhất 98,5% Sb_2O_3.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong Sb_2O_3 *tinh khiết* như sau (%):

Chất không kết tủa với H_2S (dưới dạng sunfat)	0,5
Sắt (Fe)	0,01
Kali (K)	0,02
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,05
Asen (As)	0,60

Điều chế

Để điều chế thuốc thử tinh khiết, người ta đã nghiên cứu ra được phương pháp sau đây:



$$2SbCl_3 + 3Na_2CO_3 + H_2O = 2HSbO_2 + 3CO_2 + 6NaCl$$



$$2HSbO_2 = Sb_2O_3 + H_2O$$

Pha thành dung dịch 230*g* $SbCl_3$ trong hỗn hợp 200*ml* HCl, (t.l. riêng 1,19) và 200*ml* nước, rót từ dung dịch này vào dung dịch đun sôi chứa 1*kg* Na_2CO_3. 10 H_2O *(tinh khiết)* trong 5*l* nước. Đun sôi hỗn hợp để rửa nhiều lần với nước nóng để tách hết ion Cl^-. Cho vào tủ sấy và sấy thành phẩm ở 150° cho đến khi có trọng lượng không đổi. Thu được 140*g* (95%).

ANHYDRIT ASENIC

(Asen pentoxyt)

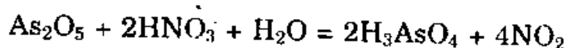
Acidum arsenic anhydricum	*Arsenie pentaoxide*	*Arsen pentoxyd* *Arsensaure anhydrid*

As_2O_5 TLPT 229,82

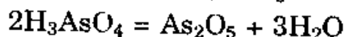
Tính chất

As_2O_5 là một chất màu trắng giống thủy tinh. (t.l. riêng 4,09) chảy rữa ngoài không khí ẩm. Khi đun quá 400° bị phân tích cho As_2O_3 và O_2. Tan chậm trong nước tạo thành axit asenic. *Rất độc!*

Điều chế



$$As_2O_5 + 2HNO_3 + H_2O = 2H_3AsO_4 + 4NO_2$$



$$2H_3AsO_4 = As_2O_5 + 3H_2O$$

Đổ vào bát sứ 500*ml* HNO_3 *(t.k.p.t.*, t.l. riêng 1,4) đun đến 70–80° *trong tủ hút mạnh* và thêm vào đó 150*g* As_2O_3 *(tinh khiết)* (rất độc!), mỗi lần từng ít một. Khi phản ứng rất mạnh xảy ra và kết thúc, đun cách cát hỗn hợp để cho nitơ oxyt hoàn toàn bay hết. Được một dung dịch không màu, đem lọc qua phễu lọc thủy tinh xốp và cô nước lọc trong bát sứ cho đến khi được một khối rắn (hỗn hợp axit asenic); cần phải chút hỗn hợp ra khỏi bát khi còn đang nóng, nếu không nó sẽ dính chặt vào thành bát.

Giữ hỗn hợp trong bình hút ẩm bằng H_2SO_4, sau đó đem nghiền và cho vào *tủ hút* sấy ở 280–300° (không được quá) cho đến khi trọng lượng không đổi.

Thu được 170*g* (97%).

ANHYDRIT ASENO

Acidum arsenicosum	*Arsenous acid anhydride*	*Arsentrioxyd Arseniksaure*
Arcenicum album	*White arsenic Arsenous oxide*	*anhydrid Weisser arsenik giftmehl*

As_2O_5 TLPT 197,82

Tính chất

Đối với As_2O_5, ngoài dạng tám mặt, người ta còn biết hai dạng khác: dạng đơn tà bền trên 200° và dạng vô định hình bền trên 310°.

As_2O_3 *tinh thể* là những tinh thể hình tám mặt hay bốn mặt đều (t.l. riêng 3,86) hay là những tinh thể hình kim và hình lá

đơn tà (t.l. riêng 4,0–4,15). Khó tan trong nước, khi tan tạo thành axit asenơ. Tan được trong kiềm.

As_2O_3 *vô định hình* là khối thủy tinh trong suốt (t.l. riêng 3,74); do ảnh hưởng của không khí ẩm chuyển khá nhanh thành dạng sứ tinh thể. Nếu không khí hoàn toàn khô (đã được làm khô bằng P_2O_5) thì dạng thủy tinh có thể tồn tại mấy năm liền; còn trong không khí bão hòa hơi nước thì sau từ ba đến bốn ngày đã bắt đầu hóa đục.

Bảng 28 – *Độ tan* As_4O_3 *trong nước.*

t^oC	As_2O_3 %	t^oC	As_2O_3 %
0	1,19	48,2	3,32
15	1,63	62	4,25
25	2,00	75	5,32
39,8	2,85	98,5	7,55

As_2O_3 dạng thủy tinh khi để dưới nước biến thành màu trắng đục, rượu và ete chỉ thay đổi ngoài bề mặt của nó; trong CS_2 nó vẫn giữ được trong suốt nhưng trở nên giòn.

Dạng thủy tinh tan trong nước khá hơn dạng tinh thể. Ở 200° bay hơi mà không nóng chảy. As_2O_3 dạng thủy tinh (chứ không phải dạng sứ) tan được một ít trong dầu thông, benzen, ét xăng; tan khá hơn trong alcol metylic và amylic, trong clorofom và ete. As_2O_3 *rất độc!* Để khử độc, người ta dùng hỗn hợp gồm $Fe(OH)_3$ mới kết tủa và MgO đã nung nhẹ. Cũng có thể dùng nhiều sữa nóng và trứng sống.

Tiêu chuẩn thuốc thử

Theo ĐKKTTT của Viện nghiên cứu hóa được toàn liên bang mang tên Ocgionikitze, thành phẩm hạng *t.k.p.t.* phải chứa 99,5% và hạng *t.k.h.h* chứa 99,0%, còn lượng tạp chất không được quá tỷ lệ sau đây (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong NH_4OH	0,02	0,04
Bã không bay hơi	0,05	0,2

Clorua (Cl)	0,01	0,03
Sunfua	Không có	
Sắt (Fe)	0,001	0,002

Điều chế

Chất rất độc! Khi làm thí nghiệm với As_2O_3 phải *hết sức thận trọng.*

1. Người ta điều chế thuốc thử tinh khiết bằng cách tinh chế sản phẩm kỹ thuật. Muốn vậy, đun nóng dung dịch 10*g* NaOH trong 35*ml* nước đến 60–70° và trong khi khuấy đều, dần dần cho thêm 50*g* As_2O_3 *(k.thuật)* vào. Sau đó rót thêm 35*ml* nước, rồi để lắng 10–15*ph* và lọc hút. Để nguội phần nước lọc đến nhiệt độ phòng, từ từ đổ thêm 35*ml* H_2SO_4 (t.l. riêng 1,32) đồng thời khuấy đều, để lắng hỗn lợp. Sau khi lọc hút kết tủa, rửa với 120*ml* nước và phơi khô.

Thu được 40*g* (80%).

2. Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.h.h* hay *t.k.p.t*, người ta hòa tan 150*g* As_2O_3 *(k.thuật)* trong 350*ml* axit clohydric đậm đặc. Rót dung dịch vào bình cổ cong (trong tủ hút) rồi chưng cất trong dòng khí hydro clorua, thu trong bình thu ướp lạnh. Phần nước cất phân thành hai lớp; lớp dưới chứa $AsCl_3$. để tách hết ion Sb^{3+}, lắc nó với HCl (t.l. riêng 1,19) lấy cùng thể tích. Lặp đi lặp lại động tác này cho đến khi nào trong axit rửa không còn antimon. Từ từ rót $AsCl_3$ vừa tinh chế bằng cách trên vào bát sứ chứa 1*l* nước sôi. Khuấy mạnh. Sau khi để nguội. Bột tinh thể màu trắng sẽ tách ra. Đem lọc và rửa để tẩy hết các dấu vết axit và phơi khô.

ANHYDRIT BORIC

(Bo oxyt)

Acidum boricum anhydricum	*Boricacid anhydrous*	*Borsaureanhydrid Bortrioxyd*

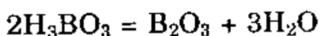
B_2O_3 TLPT 69,64

Tính chất

B_2O_3 thường gặp là một khối dạng thủy tinh, trong suốt không màu, rất cứng và giòn (cắt thủy tinh). (t.l. riêng 1,84), ở 600° hóa mềm. B_2O_3 tinh thể có (t.l. riêng 1,805), T chảy 294°, T sôi 1860°, tan được trong nước (xem axit boric) và rượu. B_2O_3 rất hút nước; hút ẩm của không khí, hóa đục. Sau khi đi qua ống đựng B_2O_3, không khí ẩm chỉ còn chứa 0,15*mg* H_2O trong 1*l*.

Điều chế

1. Người ta điều chế anhydrit boric dạng nóng chảy bằng cách nung lâu axit boric H_3BO_3 *(tinh khiết)*:



$$2H_3BO_3 = B_2O_3 + 3H_2O$$

Muốn vậy, nung thật nóng H_3BO_3 từng ít một, mỗi lần 5*g* trong bát platin cho đến khi tách hết nước. Lúc đầu axit phồng lên, sau đó tạo thành khối B_2O_3 dạng thủy tinh. Để tách ra, nhúng đáy chén đang nóng vào nước lạnh và nhanh chóng chuyển khối vừa đông đặc vào lọ đậy kín bằng nút cao su. Muốn điều chế B_2O_3 dưới dạng viên, rót khối đang cháy thành giọt vào trong cối sứ. Cứ 100*g* H_3BO_3, người ta điều chế được 56*g* B_2O_3 (99,5%).

2. Người ta điều chế B_2O_3 tinh thể bằng cách làm khan axit boric trong chân không (dùng bơm dầu) ở 200–225° trong thời gian 400 giờ.

Thử

Người ta thường thử *hàm lượng axit boric và kim loại kiềm* trong thành phẩm. Muốn vậy, lấy 10*g* thành phẩm nghiền thành bột cho vào bát, đổ thêm vào đó 50*ml* alcol metylic tuyệt đối, đã được bão hòa khi làm lạnh bằng hydro clorua; dùng đũa platin khuấy để hòa tan hoàn toàn thành phẩm, xong đặt trên lưới và dùng ngọn lửa nhỏ để cô. Xem xử lý phần bã một lần nữa với 25*ml* alcol metylic đã được bão hòa bởi HCl, cho bốc hơi đến khô và nung nhẹ. Trọng lượng bã không được quá 1*mg*.

ANHYDRIT CACBONIC

Acidum carbonicum	*Carbonic anhydride*	*Kohlendioxyd*
	Carbon dioxide	*Kohlensaure*
	Carbonic acid	*Kohlensaure anhydrid*

CO_2 TLPT 44,011

Tính chất

CO_2 là chất khí không màu, không mùi, có vị hơi chua. Tỷ trọng đối với không khí 1,5292. 1*l* CO_2 ở điều kiện tiêu chuẩn nặng 1,9769*g*. Nhiệt độ tới hạn +31°. T sôi của CO_2 lỏng –78,5° (ở 760*mm*Hg), T chảy –57° (dưới áp suất); t.l. riêng của CO_2 rắn 1,53. CO_2 không cháy và không duy trì sự cháy. Tan khá nhiều trong nước, tạo thành axit yếu H_2CO_3. hằng số phân ly K^{18} = 3.10^{-7} K_2^{25} = $5,5,73.10^{-10}$(*) tan được trong rượu (3: 1 ở 20°).

Bảng 29 – *Độ tan CO_2 trong nước*

t°C	T.tích CO_2 trong 1 t. tích nước	T.tích CO_2 trong 100*g* nước	t°C	T.tích CO_2 trong 1t. tích nước	T.tích CO_2 trong 100*g* nước	t°C	T.tích CO_2 trong 1t. tích nước	T.tích CO_2 trong 100*g* nước
0	1,713	0,3347	12	1,117	0,2166	24	0,781	0,1494
1	1,646	0,3214	13	1,083	0,2099	25	0,759	0,1450
2	1,584	0,3091	14	1,050	0,2033	26	0,738	0,1407
3	1,527	0,2979	15	1,019	0,1971	27	0,718	0,1367
4	1,473	0,2872	16	0,985	0,1904	28	0,699	0,1328
5	1,424	0,2774	17	0,965	0,1845	29	0,682	0,1293
6	1,377	0,2681	18	0,928	0,1789	30	0,665	0,1259
7	1,331	0,2590	19	0,902	0,1736	35	0,592	0,1106
8	1,282	0,2494	20	0,878	0,1689	40	0,530	0,0974
9	1,237	0,2404	21	0,854	0,1641	45	0,479	0,0862
10	1,194	0,2319	22	0,829	0,1591	50	0,436	0,0762
11	1,154	0,2240	23	0,804	0,1541	60	0,359	0,0577

Điều chế

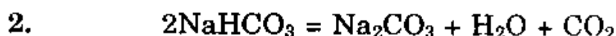
Phương pháp tiện lợi và quen thuộc nhất để điều chế CO_2 là cho tác dụng axit clohydric lên $CaCO_3$.



1. $$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

Tiện lợi hơn cả là tiến hành phản ứng trong bình kíp. Trong bầu giữa, chất đá vôi đường kính 2–3*cm*, sau đó rót axit clohydric loãng (1:1) vào bầu trên. Để cho trong khoa học còn lẫn HCl và để làm khô, cho khí lội qua bình rửa đựng nước và bình rửa đựng H_2SO_2 đậm đặc.

Nếu cần điều chế CO_2 hoàn toàn không có lẫn không khí, thì trước tiên đem đun sôi đá vôi trong mấy giờ liền với nước và cho vào bình khi đá vẫn còn ẩm. Một ít khí oxy còn lại sau cùng sẽ được tách khi cho khí đi qua ống nung chứa vỏ bào đồng.



2. $$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

CO_2 đặc biệt tinh khiết điều chế được bằng cách đun nóng $NaHCO_3$ tinh khiết trong ống nghiệm dài, chịu nhiệt và đã được hút hết không khí. Bắt đầu đun nóng từ phía ống kín để cho khí vừa tạo thành (CO_2 và H_2O) đi qua lớp $NaHCO_3$, lớp này giữ nước lại.

3. Cũng có thể điều chế khí CO_2 từ CO_2 lỏng chứa trong các bình thép bán ngoài thị trường. CO_2 lỏng tương đối tinh khiết (98–99%), nhưng vẫn còn chứa một ít oxy, nitơ và cacbon oxyt và đôi khi còn lẫn những vết H_2S và SO_2. Để tinh chế, cho khí lội qua hai bình rửa chứa dung dịch [*] 5–7% $CrSO_4$ sau đó đi qua ống hình chữ *U* đựng đầy miếng $KHCO_3$ để hấp thụ hơi axit, tiếp đó đi qua ống chữ *U* khác chứa đá bọt có tẩm dung dịch

---

[*] Để điều chế dung dịch $CrSO_4$, người ra rót từ từ dung dịch chứa 15% phèn crom–kali trong H_2SO_4 0,1N vào một ống thuỷ tinh to (l = 1m, d ~(–) 40 – 50mm), ống này có đựng nhiều kẽm hỗn hống, đầu dưới có khoá thuỷ tinh. Loại buret dung tích 100ml có thể dùng thay cho ống thuỷ tinh được. Phải rót dung dịch phèn với tốc độ thế nào để cho dung dịch $CrSO_4$ khi đi ra ở khoá dưới có màu da trời biếc.

$CuSO_4$ để hấp thụ những vết H_2S và cuối cùng cho khí lội qua bình rửa chứa H_2SO_4 đậm đặc để sấy khô. Những vết oxy cuối cùng sẽ tách ra khi cho khí đi qua đồng nung đỏ hay lưới đồng dày (xem tinh chế nitơ); oxy sẽ bị hấp thụ hoàn toàn nếu tốc độ khí không quá 10*l* giờ.

Để tách CO, cho khí đi qua lớp amiăng có phủ bột đồng (II) oxy ở nhiệt độ nung đỏ xẫm (trong ống nung đường kính 25–30*mm*).

ANHYDRIT CROMIC

Acidum chromicum	*Chromium trioxide*	*Chromsaure*
		Chromsaure anhydrid

CrO_2 TLPT 100,01

Tính chất

CrO_3 là những tinh thể hình thoi óng ánh, màu đỏ xẫm, (t.l. riêng 2,70) chảy rữa ngoài không khí và tan nhiều trong nước.

Với nước tạo thành dung dịch axit cromic H_2CrO_4 (hằng số nhiệt động $K_1 = 1{,}8.10^{-1}$ $K_2 = 3{,}20.10^{-7}$). Khi đun nóng CrO_3 hóa đen, đến 169° nóng chảy thành chất lỏng màu nâu đỏ, quá 250° bị phân hủy cho ra oxy và tạo thành Cr_2O_3. Ở 435° sự phân hủy chấm dứt. CrO_3 là chất oxy hóa rất mạnh: khi đặt trên giấy đôi khi CrO_3 có thể làm cháy giấy, khi cọ sát với tinh thể CrO_3 rượu cũng bốc cháy.

Bảng 30 – *Độ tan CrO_3 trong nước.*

t°C	CrO_3 %	t°C	CrO_3 %
0	61,94	80	65,47
20	62,58	100	66,54
40	63,12	127	71,20
60	63,78		

Bảng 31 – *Tỷ trọng các dung dịch nước CrO_3*

CrO_3 %	$d_{17,5}^{17,5}$	d_4^{15}	CrO_3 %	$d_{17,5}^{17,5}$	d_4^{15}	CrO_3 %	$d_{17,5}^{17,5}$	d_4^{15}
0	1,0000	0,999	25	1,208	1,215	40	1,440	1,415
5	1,027	1,036	30	1,258	1,268	50	1,512	1,510
10	1,076	1,076	35	1,312	1,312	55	1,587	1,579
15	1,118	1,119	40	1,373	1,383	60	1,665	
20	1,162	1,166						

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 3776–47, thành phẩm hạng *t.k.p.t.* phải chứa ít nhất 98% CrO_3, còn hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất 96%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm CrO_3 như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,004	0,01
Clorua (Cl)	0,002	0,005
Sunfat (SO_4)	0,03	0,06
Kim loại kiềm (dưới dạng sunfat)	0,15	0,3
Sắt, nhôm, bari v.v...	0,03	0,06

Điều chế

Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta tìm ra được phương pháp sau đây:

Đun nóng đến 75° dung dịch 300*g*. $K_2Cr_2O_7$ trong 500*ml* nước, đổ thêm vào đó đồng thời khuấy đều *(cẩn thận!)* 420*ml* H_2SO_4, (t.l. riêng 1,84). Nhiệt phát ra nhiều nên rất nóng và sau khi để nguội, tinh thể $KHSO_4$ bắt đầu tách ra. Sau 6–8 giờ, đổ tinh thể ra khỏi dung dịch và đun có cánh thủy 80–90° và đổ thêm vào đó đồng thời khuấy đều 150*ml* H_2SO_4 (t.l. riêng 1,84). Hòa tan với một lượng nước tối thiểu những tinh thể CrO_3 rất nhỏ vừa xuất hiện và cô dung dịch cho đến khi được một lớp váng tinh

thể dày. Sau khi để nguội từ từ, muốn tạo thành những tinh thể CrO_3 lớn thì cho chúng vào phễu lọc bằng sứ không có giấy lọc để lọc hút, còn nước cái lại tiếp tục cô cho đến khi hình thành lớp váng và kết tinh.(*)

Để tách hết H_2SO_4, không cần rửa tinh thể CrO_3 mà cho chúng vào bình có nút nhám và đổ axit nitric *(t.k.p.t,* t.l. riêng 1,4*)* vào. Axit phải phủ ngập hết tinh thể. Thỉnh thoảng phải lắc đều hỗn hợp. Sau 10–12 giờ, gạn đổ đi phần axit. Rót mẻ HNO_3 vào và lặp lại như đã chỉ dẫn ở trên. Rửa tất cả ba lần. Sau đó lọc hút tinh thể (không dùng giấy lọc), rửa ba lần bằng HNO_3 và sấy khô tinh thể ở nhiệt độ 60–100° trên nồi cách cát *(trong tủ hút!).* Khi sấy phải trộn thường xuyên, đặc biệt là lúc gần cuối.

Khi không còn khói trắng HNO_3 thoát ra nữa và toàn khối đã trở nên khô, thì cho vào tủ sấy và tiếp tục sấy khô ở 100°, sau đó cho vào bình hút ẩm bằng H_2SO_4. thu được 110–115*g* (58%).

Thành phẩm điều chế bằng phương pháp mô tả trên không có lẫn K^+, SO_4^{2-} và NO_3.

Dù có sấy lâu trong chân không ở 70° đồng thời thường kỳ thổi không khí vào để đuổi sạch hơi HNO_3, thì độ tinh khiết cao nhất của thành phẩm cũng không tăng lên hơn 99,8%.

ANHYDRIT IODIC

Anhydridum acidi jodici — *Iodine pentaoxide* — *Jodsaure anhydrid Jodpentoxyd*

I_2O_5 TLPT 333,82

Tính chất

I_2O_5 là loại bột tinh thể trắng, đôi khi có màu hồng nhạt hay vàng. Trị số về t.l. riêng I_2O_5 ghi trong nhiều tài liệu rất khác

(*) Nước cái sau lần kết tinh thứ hai đem dùng làm hỗn hợp sunfocromic phục vụ nhu cầu phòng thí nghiệm là hợp lí hơn cả.

nhau: ở đây trích ghi những trị số từ 4,799 đến 5,278. Trên 275°, I_2O_5 bị phân tích cho iot. Tan được trong nước, đồng thời tạo thành nhiều hydrat của axit iodic.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 3775–47, thành phẩm hạng *t.k.p.t.* phải chứa ít nhất 99,5% I_2O_5, hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất 99,0%. Thành phẩm không được chứa iot tự do.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm I_2O_5 như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,006	0,016
Bã không bay hơi	0,05	0,10
Axit sunfuric (SO_4)	0,03	0,05

Điều chế

Để điều chế thuốc thử tinh khiết, người ta đổ HIO_3 *(tinh khiết)* vào bình kết tinh bằng thủy tinh thành một lớp không dày quá *3cm* và nung nóng từ từ trong tủ sấy ở nhiệt độ 140–145°, giữ nguyên nhiệt độ đó trong 2–2,5 giờ, đồng thời thường xuyên trộn đều cho đến khi trọng lượng không đổi (trọng lượng hoa hụt phải là 5,11%). Lượng thu được phù hợp với con số tính toán lý thuyết.

Có thể điều chế I_2O_5 tinh khiết không có lẫn iot bằng cách làm khan HIO_3 trong chân không *(5mmHg)* trong luồng oxy yếu ở 110–120° trong vòng 3 giờ.

ANHYDRIT MOLYPDIC

Acidum molybdaenicum anhydricum	*Molybdic acid anhydrous*	*Molybdansaure anhydrid Molybdan trioxid*

MoO_2 TLPT 143,95

Tính chất

MoO_3 là một loại bột hoạt thạch (talc), (t.l. riêng 4,5–4,7). Khi đun nóng lúc đầu có màu vàng chanh và đến 795° nóng chảy thành chất lỏng màu nâu. Khi nóng chảy ngoài không khí, nó bị bay hơi một phần thành hơi trắng, hơi này ngưng tụ trên bề mặt khối chảy tạo thành lớp thăng hoa (thành những thỏi không màu óng ánh). Ở trạng thái nóng chảy có màu hơi vàng hoặc là màu xám xám. Hầu như không thí nghiệm trong nước (0,002% ở 20°). Dễ tan trong kiềm.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT 90–48, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99% MoO_3, hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất 97%.

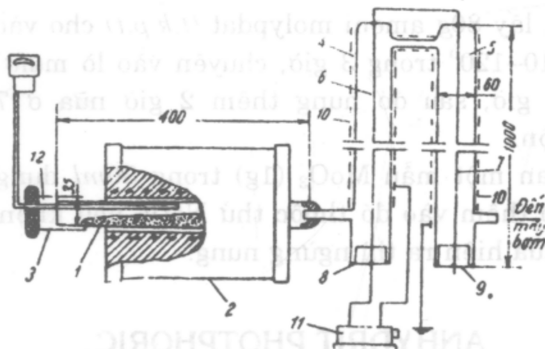
Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm MoO_3 như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong NH_4OH	0,01	0,04
Sunfat (SO_4)	0,02	0,08
Clorua (Cl)	0,005	0,01
Natrat (NO_3)	0,005	0,01
Photphat (PO_4)	0,001	0,005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,005	0,01

Điều chế

1. Có thể điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* bằng cách làm thăng hoa H_2MoO_4 hay MoO_3 *(k. Thuật* hay *tinh khiết).*

Muốn vậy, tiện lợi nhất là dùng dụng cụ như h.5. Ống phản ứng là một ống sứ *1*, đặt trong lò điện *2* đun nóng đến 100°. Một đầu ống lắp với cái cán *3* để lọc không khí. Cán là một đoạn sứ bịt vải màn. Đầu kia nối với máy Kôtren bằng một cái nút amiăng có phết thủy tinh lỏng.



Hình 5. Máy để làm thăng hoa anđhit molypdic.

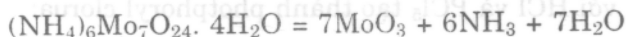
1. Ống phản ứng; **2.** Là điện; **3.** Cán; **4, 5.** Trụ thuỷ tinh; **6, 7.** Dây bọc; **8, 9.** Nút nhám; **10.** Lưới đồng; **11.** Cuộn Rumcôp; **12.** Cặp nhiệt điện

Máy Kôtren gồm hai hình trụ thủy tinh *4* và *5* mắc nối tiếp nhau, dọc theo hai trục của hình trụ, có chăng hai dây bọc *6* và *7* đường kính 1*mm*. Một đầu hàn phía bên trên của hình trụ và đầu kia qua những lỗ nhỏ của hai nút thủy tinh nhám *8* và *9* ở phía dưới. Bên ngoài hình trụ có bọc lưới đồng *10*. Dòng điện cao thế (gần 5000*V*) từ cuộn Rumcôp đi vào máy qua lưới và dây bạc. Một dòng điện một chiều 60*V*, cường độ 5–7*A* cung cấp điện cho cuộn Rumcôp.

Cho 50*g* chất ban đầu vào bình phản ứng *1* và nung ống đến 800°, dùng cặp nhiệt độ *12* để điều khiển nhiệt độ. Đồng thời đóng mạch cho dòng cao thế vào máy Kôtren và dùng một dòng không khí khô với tốc độ 2–5*l*/*phút* để hút toàn hệ. MoO_3 bay ra sẽ tụ lại trong các bình trụ thủy tinh thành bột trắng mịn. Thành phẩm được điều chế bằng cách ấy không có lẫn SO_4^{2-}, Cl^-, NO_3, PO_4^{3-} và Ca^{2+}.

Theo kết quả phân tích, hàm lượng MoO_3 so với tính toán lý thuyết khác nhau một vài phần trăm.

2. Có thể điều chế MoO_3 đơn giản hơn nhiều nhưng kém tinh khiết hơn:



$$(NH_4)_6Mo_7O_{24}.\ 4H_2O = 7MoO_3 + 6NH_3 + 7H_2O$$

Muốn vậy, lấy 80*g* amoni molypdat *(t.k p.t)* cho vào bát sứ và đem sấy ở 110–120° trong 3 giờ, chuyển vào lò mufơ và nung ở 450° trong 2 giờ, sau đó nung thêm 2 giờ nữa ở 700°; thỉnh thoảng lại trộn.

Khi hòa tan một mẫu MoO_3 (1g) trong 30*ml* dung dịch 10% NaOH và cho thêm vào đó thuốc thử Netle nếu không còn màu nâu hay kết tủa hiện ra thì ngừng nung.

ANHYDRIT PHOTPHORIC

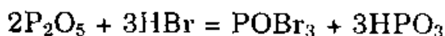
Acidum phosphoricum anhydricum	*Phosphorus pentoxide* *Phosphoric anhydride*	*Phosphor pentoxyd* *Phosphorsaure anhydrid*

P_2O_5 TLPT 141,950

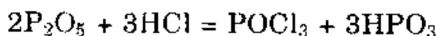
Tính chất

P_2O_5 là một khối giống như bông, xốp, có màu trắng dịu, không mùi, (t.l. riêng 2,291). Người ta đã biết cả dạng thủy tinh (t.l. riêng 2,737) và dạng tinh thể (t.l. riêng 2,284). Nóng chảy ở 563° (dưới áp suất); ở áp suất khí quyển thăng hoa ở 347°.

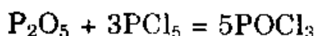
Khi cho thăng hoa, gần 15% P_2O_5 ngưng tụ dưới dạng tinh thể đơn là không màu, óng ánh như kim cương, phần còn lại đông thành khối thủy tinh. Khi nung tinh thể đến 440° ta được P_2O_5 vô định hình, dạng này khi thăng hoa biến thành dạng tinh thể. Phân tử P_2O_5 có khả năng trùng hợp mạnh, vì vậy có lẽ nên viết công thức anhydrit photphoric dưới dạng $(P_2O_5)_n$ là đúng hơn cả. Trong khoảng 670–1100° trọng lượng phân tử anhydrit photphoric ứng với công thức P_4O_{10}. P_2O_5 rất hóa nước và chảy rữa ngoài không khí. Nó là chất làm khô tốt nhất, áp suất hơi nước chỉ bằng 0,00001 *mmHg*. Khi hòa tan, phát ra tiếng kêu rắc rắc và tỏa nhiệt mạnh, *(không để bắn ra ngoài)*, tạo thành axit metaphotphoric HPO_3; khi tác dụng với HBr tạo thành photphoryl bromua, với HCl và PCl_5 tạo thành photphoryl clorua:



$$2P_2O_5 + 3HBr = POBr_3 + 3HPO_3$$



$$2P_2O_5 + 3HCl = POCl_3 + 3HPO_3$$



$$P_2O_5 + 3PCl_5 = 5POCl_3$$

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Cần phải kiểm tra thành phẩm hạng *t.k.p.t.* như sau:

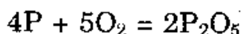
1. *Asen.* Dung dịch 1*g* thành phẩm khi thử theo phương pháp Heptơ gutxây trong hai giờ có thể làm thẫm giấy tẩm $HgCl_2$ với mức độ y như dung dịch mẫu (không có P_2O_5) có hàm lượng 0,02*mg* As tác dụng lên giấy tẩm $HgCl_2$ vậy.

2. *Anhydrit photphorơ.* Lấy 1*g* thành phẩm, cho từng ít một vào trong 10*ml* nước, cho thêm vào đó 5*ml* 10% H_2SO_4 0,1 *ml N* $KMnO_4$ và đun trong 5*ph* trên chậu cách thủy. Màu hồng của dung dịch không được biến mất.

Điều chế

Làm trong *tủ hút!*

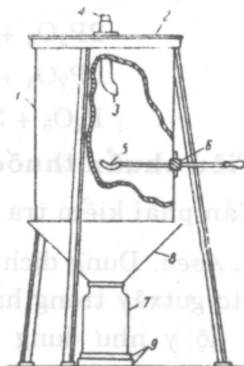
1. Người ta điều chế một lượng lớn P_2O_5 bằng cách đốt photpho trong dụng cụ vẽ trên *h.6.*



$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5$$

Một thùng hình trụ *1* bằng sắt ráng thiếc, đường kính 350*mm*, chiều cao 500*mm*, được giữ chặt nhờ cái gờ phía trên *2*, trên cái kiềng ba chân bằng gỗ. Các chỗ hàn trên thùng đều hàn với hợp kim nóng chảy. Giữa nắp thùng có đặt một ống khối *3* đầu dưới cong. Trong khi làm việc ống này được đóng lại bằng cái nút vặn *4*. Một cái thìa *5* bằng đồng dùng để đốt photpho. Cán thìa bằng sắt được giữ chặt nhờ cái nút gỗ bốn cạnh *6* (40*mm* bề rộng), nút chui sâu vào lỗ thùng.

Trên cô bình thủy tinh 7 có gắn thật chắt một cái phễu 8 rộng miệng bằng sắt tráng thiếc, đường kính phần trên của phễu lớn hơn đường kính thùng 1 là 7*mm*. Nhờ thêm hay bớt những tấm ván 9 đặt dưới hình 7 mà người ta có thể giảm hay tăng khe hở giữa phễu 8 và thùng 1 và như vậy bảo đảm cung cấp lượng không khí cần thiết vào thùng... Để điều chế P_2O_5, đầu tiên người ta nâng phễu 8 lên khít với thùng 1. Đốt nóng thìa 5 và sau khi đã bỏ vào đó một miếng photpho trắng khô, lập tức đặt vào thùng. Khi nào photpho cháy hết, người ta lặp lại động tác trên. Sự thông gió và do đó, tốc độ cháy được nhờ điều hòa bằng cách tăng hay giảm khe hở giữa phễu 8 và thùng cũng như tăng giảm miệng lỗ trong ống 3. Lúc đầu khi thùng chưa nóng lên và chưa có sự thông gió, một lượng hơi trắng nào đó thoát ra từ khe hở giữa thùng và phễu. Nếu không khí trong phòng khô ráo (không được dùng không khí ẩm) thì sp điều chế ra dưới dạng bột và khi gõ vào thùng thì bột sẽ rơi vào trong bình.



Hình 6. Dụng cụ để điều chế anhydrit photphoric.

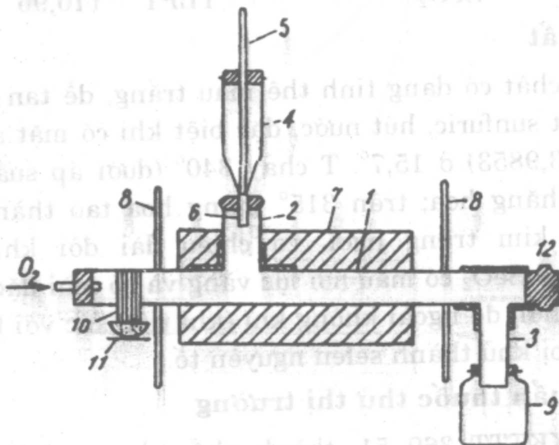
1. Thùng; 2. Gờ; 3.Ống; 4. Nút; 5 Thìa đồng; 6. Nút gỗ; 7. Bình; 8. Phễu; 9.Tấm ván lót.

Người ta cắt photpho *dưới nước* bằng dao nhọn (thuận tiện nhất là thực hiện điều đó trong cối sứ) dùng kim để gắp nó và phơi nhanh trên giấy lọc. Phải mang *kính!* Xem cả biện pháp đề phòng khi làm việc với photpho (phần photpho). Có thể sử dụng cả photpho đỏ, nhưng như vậy mỗi lần lại phải đốt.

2. Thành phẩm không lẫn các oxyt hóa trị thấp có thể điều chế từ sp kỹ thuật, tinh chế nó bằng cách cho thăng hoa trong dụng cụ *h.7*. Dụng cụ gồm một ống sắt 1 đường kính 36*mm* có hai nhánh 2 và 3 cùng đường kính như trên.

Xuyên qua nút amiăng ở đầu nhánh 2, người ta đặt máy cung cấp 4 bằng thủy tinh. Đũa thủy tinh 5 một đầu gắn pit–tông có thể chuyển động dễ dàng, đồng thời pit–tông phải rất sát với

thành ống *6*. Đặt pit–tông ở vị trí như trên hình vẽ, mở nút ra để cho P_2O_5 kỹ thuật vào máy cung cấp P_2O_5 sẽ rơi vào ống *1*, đã được nung đỏ nhờ lò *7*. Ở hai đầu ống 1 có đặt hai màn chắn 8. Cho vào ống *1* oxy tinh khiết, được sấy khô trước nhờ cho qua H_2SO_4 đậm đặc, KOH rắn và P_2O_5 *(kỹ thuật)*.



Hình 7. Dụng cụ để thăng hoa P_2O_5.

1. Ống sắt tráng thiếc (bình phản ứng); 2,3. Hai nhánh của ống 1; 4. Máy cung cấp thủy tinh; 5.Đũa thủy tinh có pit-tông; 6. Ống nhánh của máy cung cấp; 7. Lò; 8.Màn chắn bằng amiăng; 9. Bình thu; 10. Bấc làm nguội; 11. Chén sứ chứa nước; 12. Nút.

Nhờ cái nút bằng amiăng *không nện chặt*, người ta nối nhánh *3* với bình *9*, là bình dùng để chứa anhydrit thăng hoa trong luồng oxy. Oxy sẽ thoát ra qua nút amiăng không nện chặt trên. Để làm nguội ống *1*, người ta dùng cái bấc *10*, phần dưới nhúng trong đĩa *11* chứa nước. Thỉnh thoảng người ta mở nút *12* và dùng cái bào bằng sắt tráng thiếc để cào sản phẩm tụ ở đầu ống *1* vào bình.

Nếu quá trình tiến hành liên tục trong 2 giờ, thì cứ 200g P_2O_5 *(kỹ thuật)* ban đầu có thể điều chế 70g thành phẩm tinh khiết.

ANHYDRIT SELENƠ

Acidum selenosum anhydricum *Selenium dioxide* *Selendioxyd* *Selenigsaure anhydrid*

SeO_2 TLPT 110,96

Tính chất

SeO_2 là chất có dạng tinh thể màu trắng, dễ tan trong nước, rượu và axit sunfuric, hút nước, đặc biệt khi có mặt axit selenic. (T.l. riêng 3,9853) ở 15,7°. T chảy 340° (dưới áp suất). SeO_2 có khả năng thăng hoa; trên 315° thăng hoa tạo thành tinh thể dạng hình kim trắng ngời, có chiều dài đôi khi đến mấy centimet. Hơi SeO_2 có màu hơi lục vàng và có mùi đặc biệt giống mùi củ cải thối; để ngoài không khí (khi tiếp xúc với bụi) có màu đỏ nhạt do bị khử thành selen nguyên tố.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT 369–51, thành phẩm hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất 98% SeO_2.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong SeO_2 *tinh khiết* như sau (%):

Chất không tan trong nước	0,01
Bã còn lại sau nung	0,2
Clorua (Cl)	0,005
Sunfat và selenat (SO_4 và SeO_4)	0,1
Sắt (Fe)	0,002
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,05

Điều chế

Cho 100*g* axit selenơ H_2SeO_3 *tinh khiết* vào bình cầu đáy tròn, dung tích *1l*, làm bằng loại thủy tinh chịu nhiệt và đun cách cát ở 200–250° trong chân không (đừng dưới 100*mmHg*) trong mấy giờ liền, khi đó SeO_2 dần dần thăng hoa, tụ lại ở phần trên của bình cầu.

ANHYDRIT SUNFURIC

(Sunfu trioxyt)

Acidum sulfuricum anhydricum	*Sulfuric anhydride* *Sulfur trioxide*	*Schwefel trioxyd* *Schwefelsaure anhydrid*

SO_3 TLPT 80,066

Tính chất

Anhydrit sunfuric là chất lưỡng hình, tức là có hai dạng. Dạng α là tinh thể hình lăng trụ trong suốt không màu, nóng chảy ở + 16,8° thành chất lỏng dễ linh động, sôi ở 44,6°, (t.l. riêng 1,94) ở 16°.

Dạng α luôn luôn tạo thành khi ngưng tụ hơi SO_3. dưới 25°, khi để yên nó sẽ tạo thành β bền hơn. Khối này giống amiăng, khi đun nóng đến 50°, thăng hoa mà không nóng chảy. Có lẽ công thức $(SO_3)_2$ ứng với dạng này.

SO_3 tác dụng mãnh liệt với nước *(luôn luôn nhớ là phải cho SO_3 vào nước chứ không được làm ngược lại).* SO_3 đặc biệt rất hút ẩm. Do tác dụng phá hủy mạnh của SO_3, cho nên khi làm thí nghiệm với nó cần phải *giữ gìn rất thận trọng, đeo kính bảo hiểm và đeo găng tay cao su v.v...*

Điều chế

Điều chế SO_3 trong điều kiện phòng thí nghiệm là một vấn đề khá phức tạp và tỉ mỉ; cho nên thường người ta dùng thành phẩm đã điều chế sẵn.

Trong phòng thí nghiệm, có thể điều chế theo phương pháp sau đây: đổ axit sunfuric bốc khói (oleum) vào bình cổ cong, nối với bình chứa, bình chứa có lắp ống đựng canxi clorua khan và được ướp lạnh bằng nước đá; đun nóng đến 300°. Để tinh chế SO_3 ngưng tụ trong bình chứa, người ta chưng cất nó nhiều lần.

ANHYDRIT SUNFURƠ

Acidum sulfurosum Anhydricum — *Sulfur dioxide* — *Sunfurous anhydride* — *Schwefeldioxy*

SO_2 TLPT 64,066

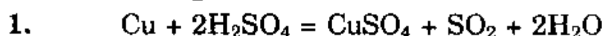
A. Anhydrit sunfurơ khí

Tính chất

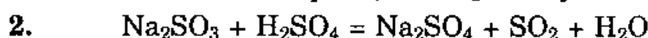
SO_2 là chất khí không màu, có mùi khó chịu đặc biệt, có tính chất tẩy màu mạnh. Ở điều kiện tiêu chuẩn 1*l* nặng 2,9266*g*, tỷ trọng 2,2638 (đối với không khí). SO_2 dễ tan trong nước và tạo thành axit sunfurơ H_2SO_3, tan được trong rượu, ête và CS_2, tan trong long não với tỷ lệ 300: 1 theo thể tích (tạo thành dung dịch lỏng) không cháy và không duy trì sự cháy.

Điều chế

Phải làm trong tủ hút


1. $Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$

Đun nóng 100*g* vỏ bào đồng trong bình cầu có đáy tròn có nắp phễu giọt chứa 55 *ml* H_2SO_4 đậm đặc và ống dẫn khí. Khi phản ứng xảy ra mãnh liệt thì ngưng đun và điều hòa tốc độ khí thoát ra bằng cách nhỏ axit sunfuric từng giọt một. Rửa khí thoát ra với nước và cho qua cột $CaCl_2$ để sấy khô.


2. $Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SO_2 + H_2O$

Lấy bình cầu có chứa dung dịch bão hòa natri sunfit Na_2SO_3 (hay natri disunfit rắn $Na_2S_2O_5$) nhỏ vào từng giọt H_2SO_4 đậm đặc và dùng $CaCl_2$ để làm khô khí thoát ra.

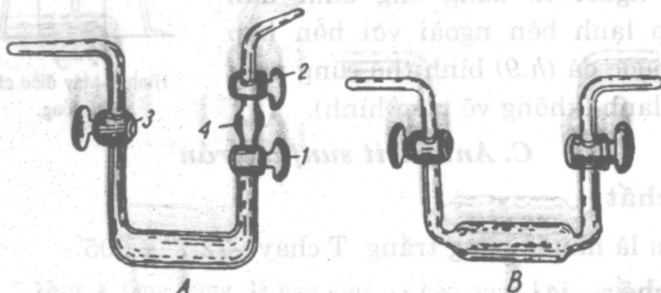
3. Đun nóng hỗn hợp gồm một phần lưu huỳnh với năm phần H_2SO_4 đậm đặc, theo trọng lượng, trong bình cầu có ống thoát khí. SO_2 bắt đầu thoát ra sau lưu huỳnh nóng chảy. Nên cho thêm vào hỗn hợp một ít viên đá bọt.

4. Đun nóng hỗn hợp gồm từ hai đến bốn phần $CuSO_4$ khan (hay $FeSO_4$) với một lưu huỳnh theo trọng lượng. Với phương pháp này cần phải dùng nhiều ống dẫn khí lớn để tránh khỏi bị tắc ống do lưu huỳnh thăng hoa.

B. Anhydrit sunfurơ lỏng

Tính chất

SO_2 lỏng là một chất nước không màu, dễ linh động, t.l. riêng 1,4911 ở –20°. T sôi –10°. Khi bay hơi hút nhiều nhiệt nên làm hạ nhiệt độ xuống rất thấp (đến –57° và trong chân không đến –68°).



Hình 8. Ống dùng để hóa lỏng và bảo quản khí sunfurơ.
1,2,3. Khóa; 4. Bầu đo.

Điều chế

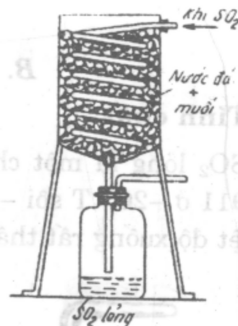
Người ta làm khô SO_2 khí, đã được điều chế một trong hai phương pháp trên đây, bằng cách cho lội qua hai bình rửa đựng axit sunfuric đậm đặc mắc nối tiếp nhau, sau đó cho đi qua những ống thủy tinh dày *(h.8)* đã được ướp lạnh bên ngoài nhờ hỗn hợp tuyết với muối, ở đây SO_2 hóa lỏng. SO_2 còn thừa sẽ bị hấp thụ khi đi qua bình có đá bọt đã đun sôi trước với KOH hay đi qua bình rửa có nước.

Trong những ống như vậy (xem *h.8*) SO_2 lỏng được giữ ở nhiệt độ dưới 0°. Ở nhiệt độ phòng, áp suất của hơi SO_2 có thể đạt đến mấy atmôtphe và có thể làm vỡ ống.

Muốn trút chất lỏng ra khỏi ống *(h.8A)* trước tiên chỉ mở khóa *1* và rót một ít chất lỏng vào bầu *4*, sau đó đóng khóa *1* đặt dụng cụ đứng thẳng và mở khóa *2* để đuổi không khí ra khỏi bầu *4*. Lại đóng khóa *2* mở khóa *1* và nghiêng ống để cho SO_2 lỏng vào đầy bầu *4*, sau đó đóng khóa *1*. Mở khóa *2* để trút thể tích chất lỏng đã đo được bằng cách lấy ra khỏi dụng cụ.

Khi dùng ống có cơ chế khác *(h.8B)* thì nên nhớ rằng, khi rót chất lỏng ra theo khóa bên này thì cũng phải mở khóa bên kia. Nếu không, do áp suất hơi SO_2, chất lỏng trong ống sẽ bị phụt ra hết.

Để điều chế một lượng lớn SO_2 lỏng người ta người ta dùng ống sinh hàn xoắn, ướp lạnh bên ngoài với hỗn hợp muối và nước đá *(h.9)* bình thu cũng phải được ướp lạnh (không vẽ trên hình).



Hình 9. Máy điều chế SO_2 lỏng.

C. Anhydrit sunfurơ rắn

Tính chất

SO_2 rắn là những bông trắng. T chảy $-72{,}7^o \pm 005^o$.

Điều chế

1. Cho bốc hơi SO_2 lỏng trong chân không (dưới chuông bơm nước), khi đó một phần SO_2 đông lại.

2. Ướp lạnh bình chứa SO_2 lỏng bằng hỗn hợp CO_2 rắn với ete.

Bảng 32 – *Độ tan SO_2 trong nước*

T^0C	T.tích SO_2 trong một thể tích dung dịch bão hòa		T.tích SO_2 trong một thể tích nước (**)	% SO_2
	trong nước (*)	Trong rượu		
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
0	68,861	–	79,789	18,60
1	67,003	–	77,210	18,04
2	65,169	–	74,691	17,58
3	63,360	191,16	72,230	17,10
4	61,576	183,32	69,780	16,65
5	59,816	175,36	67,485	16,18
6	58,080	168,48	65,200	15,73
7	56,369	161,49	62,973	15,27

8	54,683	154,78	60,805	14,81
9	53,621	148,86	58,697	14,39
10	51,383	142,22	56,647	13,96
11	49,770	136,36	54,655	13,53
12	48,182	130,79	52,723	13,10
13	46,618	125,50	50,849	12,71
14	45,079	120,50	49,033	12,30
15	43,564	115,78	47,276	11,93
16	42,073	111,34	45,578	11,54
17	40,608	107,19	43,939	11,18
18	39,165	103,32	42,360	10,83
19	37,749	99,44	40,838	10,48
20	36,206	96,44	39,384	10,14
21	34,986	93,42	37,97	9,83
22	33,910	90,69	36,62	9,52
23	32,847	88,24	35,30	9,19
24	31,800	86,08	34,03	8,89
25	30,766	84,20	32,76	8,60
26	29,748	–	31,58	8,31
27	28,744	–	30,42	8,03
28	27,754	–	29,31	7,77
29	26,788	–	28,21	7,48
30	25,819	–	27,16	7,24
31	24,833	–	–	–
32	23,242	–	–	–
33	23,025	–	–	–
34	22,122	–	–	–
35	21,234	–	22,49	6,08
36	20,361	–	–	–
37	19,502	–	–	–

38	18,658	–	–	–
39	17,827	–	–	–
40	17,030	–	18,77	5,13

D. Dung dịch nước anhydrit sunfurơ (axit sunfurơ)

Acidum sulfurosum *Sulfurous acid* *Schweflige saure*

Tính chất

Dung dịch SO_2 trong nước là một chất lỏng sặc mùi SO_2 và có phản ứng axit, nó đối xứ như dung dịch của axit sunfurơ.

Hằng số phân ly: $K_1 = 1,7.10^{-2}$, $K_2 = 6,810^{-8}$ ở 25°. Dần dần oxy hóa với oxy không khí thành H_2SO_4.

SO_2%	d_{15}^{15}	SO_2%	d_{15}^{15}	SO_2%	d_{15}^{15}	SO_2%	d_{15}^{15}
0,5	1,0028	3,0	1,0168	5,5	1,0302	8,0	1,0426
1,0	1,0056	3,5	1,0194	6,0	1,0328	8,5	1,0450
1,5	1,0085	4,0	1,0221	6,5	1,0353	9,0	1,0474
2,0	1,0113	4,5	1,0248	7,0	1,0377	9,5	1,0497
2,5	1,0141	5,0	1,0275	7,5	1,0401	10,0	1,0520

Điều chế

Bão hòa nước cất bằng khí SO_2.

Thử

Dung dịch SO_2 trong nước hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 6% SO_2 và phải thử như sau:

1. *Chất không bay hơi.* Sau khi đun cách thủy 20*ml* dung dịch và nung nhẹ, bã các chất không bay hơi không được quá 1*mg*.

2. *Clorua.* Đun sôi 10*ml* dung dịch để đuổi hết SO_2, pha loãng thành 50*ml* và rót vào đó 1*ml* 0,1*N* $AgNO_3$ và 1*ml* HNO_3, t.l. riêng 1,15: để trong 5*ph* không thấy màu trắng đục như đá mắt mèo.

3. *Sắt.* Lấy 1*ml* dung dịch pha loãng thành 20*ml*, thêm vào đó 1*ml* HNO_3, t.l. riêng 1,4 đun sôi để đuổi hết SO_2 rồi pha

loãng với nước thành 100*ml*. Khi đó thêm vào 2*ml* 4*N* NH_4CNS, không thấy có màu đỏ nhạt xuất hiện.

4. *Kim loại nặng*. Pha loãng 1*ml* dung dịch thành 1*ml*, đun sôi để đuổi hết SO_2 rồi pha loãng thành 50*ml*, sau đó thêm vào 1*ml* CH_3COOH và 10*ml* nước dihydro sunfua, không thấy có màu nâu xuất hiện.

5. *Asen*. Pha một hỗn hợp 10*ml* dung dịch và 1*ml* 60% H_2SO_4, làm cạn còn 2*ml* đổ thêm vào đó 23*ml* nước và 25*ml* H_2SO_4 1: 4. để trong 2 giờ, thử As theo phương pháp Hefơ–gutxây[*] phải cho kết quả âm.

ANHYDRIT TELURIC

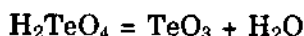
Acidum telluricum anhydricum *Tellurium trioxide* *Tellur trioxyd*

TeO_3 TLPT 175,61

Tính chất

TeO_3 là một chất rắn màu vàng da cam, t.l. riêng 5,07 ở 14,5°. Không tan trong nước, trong axit và kiềm loãng. Với kiềm đậm đặc, TeO_3 tan rất khó khăn để tạo thành telurat (muối của axit teluric).

Điều chế



$$H_2TeO_4 = TeO_3 + H_2O$$

Đun nóng axit teluric cho đến khi trọng lượng không đổi ở 160° những không được quá, vì ở nhiệt độ cao, TeO_3 vừa tạo thành đã bị phân tích TeO_3 và O_2.

ANHYDRIT TELURƠ

Acidum tellurosum anhydricum *Tellurium dioxide* *Tellurdioxyd*

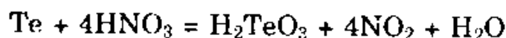
TeO_3 TLPT 159,61

(*) F. Tredvell, Hoá học phân tích, T.II, quyển 1, tr. 157 (tiếng Nga).

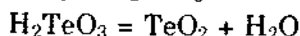
Tính chất

TeO_3 là bột tinh thể trắng, t.l. riêng 5,6–5,9. T chảy 732,6° (dưới áp suất). Rất ít tan trong nước ($6,7.10^{-4}$ % ở 20°) tan được trong axit và kiềm mạnh, không tan trong NH_4OH. Thăng hoa khi nung đến nhiệt độ đỏ rực trong luồng không khí.

Điều chế



$$Te + 4HNO_3 = H_2TeO_3 + 4NO_2 + H_2O$$



$$H_2TeO_3 = TeO_2 + H_2O$$

Lấy 90*g* telu (dạng bột) cho vào 200*ml* HNO_3 t.l. riêng 1,4, và đun nóng hỗn hợp ở 60–80°C để hòa tan hoàn toàn. Nếu thấy cần, cho thêm một ít axit nữa. Khoa học dung dịch đang nóng, cho vào bát lọc thủy tinh xốp số 3 để lọc và cô đến khô nước lọc. Xong cho vào bát sứ và nung chảy trong lò nung. Để nguội, nghiền nhỏ thành bột. Thu được 100*g* (85%).

ANHYDRIT VANADIC

Acidum vanadinicum	*Vanadic acid anhydrous*	*Vanadinsaure anhydrid*

V_2O_5 TLPT 181,90

Tính chất

V_2O_5 là một thứ bột tinh thể màu vàng da cam hay là những tinh thể hình kim màu nâu đỏ. T.l. riêng 3,36, T chảy 685°. Rất ít tan trong nước. Tan được trong kiềm.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT LKM N° 4566–55, thành phẩm hạng *t.k.h.h* phải chứa ít nhất 99,75% V_2O_5 (kể cả V_2O_4) hạng *t.k.p.t.* phải chứa ít nhất 99,4% và hạng tinh khiết 99%. Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm V_2O_5 như sau (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Hao hụt khi nung	0,1	0,15	0,25
Chất không tan trong HCl	0,1	0,2	0,3
Clorua (Cl)	0,005	0,01	0,02

Sunfat (SO_4)	0,01	0,02	0,04
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,002	0,005	0,01
Kim loại kiềm và kiềm thổ (qui ra (Na_2O)	0,02	0,04	0,1
Amoni	0,007	0,01	0,015

Điều chế

Để điều chế thuốc thử hạng tinh khiết, người ta nung 131*g* NH_4VO_3. *(t.k.p.t)* từ 350–400° trong bát sứ, thường xuyên dùng thìa niken trộn mạnh. Khi bắt đầu nung, toàn khối đen lại do tạo thành V_2O_4, nhưng sau khi nung được một giờ, màu đen dần dần chuyển thành màu đỏ là màu đặc trưng cho V_2O_5. Tiếp tục nung thêm 1–2 giờ, sau đó lấy một ít để thử xem V_2O_4 đã oxy hóa hoàn toàn chưa. Hòa tan 1*g* thành phẩm trong 10*ml* dung dịch 30% kiềm. Nếu không có bã đen là được. Nếu có bã đen thì tiếp tục đun thêm 20*ph* nữa, sau đó lại thử xem sự oxy hóa đã hoàn toàn chưa. Thu được 100*g* V_2O_5 hạng *t.k.p.t.*

ANHYDRIT VONFAMIC

Acidum wolframicum anhydricum — *Tungsten trioxide* — *Wolframtrioxid Wolframsaure anhydrid*

WO_3 TLPT 231,92

Tính chất

WO_3 là một thứ bột màu vàng tươi nhưng hơi thẫm lại khi đun nóng (đến nhiệt độ da cam thẫm) t.l. riêng 6,84, T chảy 1478°. MO_3 rất tinh khiết khi bỏ trong nước hoàn toàn tinh khiết không hề hóa lục dù để thật lâu dưới tia sáng mặt trời; tuy nhiên, chỉ một vết bụi nhỏ có thể hóa lục nhanh chóng thành phẩm. WO_3 không tan trong nước và axit (trừ axit flohydric). Tan chậm trong dung dịch kiềm đậm đặc.

Điều chế

Đun nóng dung dịch chứa 17*g* NaOH trong 130*ml*nc, thêm vào đó 40*g* axit vonfamic *(kỹ. thuật)* và đun nóng để cho hỗn hợp hòa tan hoàn toàn. Sau đó để kết túa As và P, đổ thêm dung dịch 5*g* $MgCl_2.6H_2O$, 15*g* NH_4Cl và 8*ml* NH_4OH t.l. riêng 0,91, trong 50*ml* nước. Sau khi để yên một ngày đêm, thử lại xem đã kếtảua hoàn toàn chưa: lấy một mẫu nước thử, thêm vào đó dung dịch Na_2HPO_4 kết tủa trắng phải xuất hiện ngay lập tức. Nếu không, đổ thêm dung dịch $MgCl_2$. Lọc dung dịch qua giấy lọc gấp và rót từ từ nước lọc vào hỗn hợp 55*ml* HCl t.l. riêng 1,12 và 0,5*ml* HNO_3 t.l. riêng 1,4 đun nóng. Đổ thêm 100*ml* HCl t.l. riêng 1,19 nữa, gạn đổ đi phần dung dịch, còn kết tủa axit vonfamic thì đun sôi nhiều lần với nước (sau mỗi lần lại thay nước) để tách muối hòa tan trong đó.

Lọc hút kết tủa, xong hòa tan 30*ml* NH_4OH t.l. riêng 0,91 và từ từ đổ dung dịch vào hỗn hợp HCl và HNO_3, có thành phần như trên. Rửa axit vonfamic vừa tách ra bằng cách đun sôi từ ba đến bốn lần với nước như đã trình bày ở trên. Lọc hút kết tủa, đặt trên chậu cách thủy để sấy và nung trong lò mufơ ở 600–700°. Thu được 10–25*g* (80%).

ANTIMON

Stibium *Antimony* *Antimon*

Sb TLPT 121,76

A. Antimon thường

Tính chất

Sb là kim loại óng ánh, màu trắng như thiếc, có cấu tạo tinh thể rõ ràng (dạng lá hoặc dạng hạt) t.l. riêng 6,69, kết tinh dưới dạng các khối mặt hình thoi sáu góc.

Sb rắn và dòn, dễ nghiền thành bột. T chảy 630°, sôi ở (1400°), hơi của nó dễ cháy và biến thành oxyt. Ở các điều kiện thường Sb không bị biến đổi.

Không tan trong các axit flohydric và clohydric, trong H_2SO_4

loãng và trong các kiềm; ta được trong nước cường thủy và trong hỗn hợp các axit nitric và tactric.

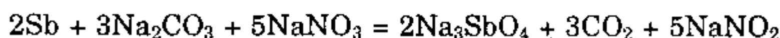
Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Sb bán ở thị trường có chứa tạp chất As, Pb, Fe và Cu. Chất lượng của Sb được xác định theo cấu tạo hình thể dạng lá và theo tính nóng chảy để biến thành các kim loại óng ánh.

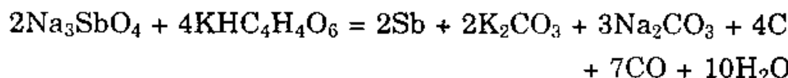
Khi cho tác dụng với ngọn lửa của đèn xì, các hạt đó phải bay hơi hoàn toàn, không được để lại lớp váng màu vàng (Pb) và không được có mùi tỏi (As). Hàm lượng của các kim loại nặng khác nhau được xác định bằng các phương pháp phân tích thông thường khi hòa tan kim loại đã nghiền nhỏ vào axit clohydric có thêm một lượng nhỏ HNO_3. Có thể nhận ra Sb_2S_3 nhờ mùi H_2S, mùi này xuất hiện khi đun nóng kim loại đã nghiền với axit clohydric đặc.

Điều chế

1. Để loại bỏ asen người ta trộn một phần t.l.Sb thị trường với 1,25 phần t.l $NaNO_3$ và 0,5 phần trọng lượng Na_2CO_3 lại với nhau; đun nóng khối chất đến gần nóng đỏ, để nguội đem rửa nhiều lần với nước, rồi cho nóng chảy natri antimonat đã rửa sạch và sấy khô với một lượng bằng nhau kali tactrat tinh khiết $KHC_4H_4O_6$.



$$2Sb + 3Na_2CO_3 + 5NaNO_3 = 2Na_3SbO_4 + 3CO_2 + 5NaNO_2$$



$$2Na_3SbO_4 + 4KHC_4H_4O_6 = 2Sb + 2K_2CO_3 + 3Na_2CO_3 + 4C + 7CO + 10H_2O$$

Chất bã thu được chính là Sb đã loại As, Không và Na, nhưng chúng lại chứa một lượng nhỏ Pb, Cu và Fe.

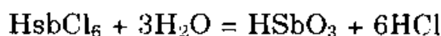
2.



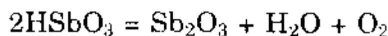
$$SbCl_3 + Cl_2 = SbCl_5$$



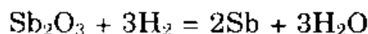
$$SbCl_5 + HCl = HSbCl$$



$$HsbCl_6 + 3H_2O = HSbO_3 + 6HCl$$



$$2HSbO_3 = Sb_2O_3 + H_2O + O_2$$



$$Sb_2O_3 + 3H_2 = 2Sb + 3H_2O$$

Có thể điều chế atimon rất tinh khiết bằng cách khử axit antimonic, axit này điều chế được dưới dạng tinh khiết từ axit cloantimonic $HSbCl_6$.

Cho dần dần từng ít một 100*g* antimon pentaclorua tinh khiết $SbCl_5$ vào 70*m* HCl đặc; làm dịu phản ứng lại bằng cách ngâm bình vào nước lạnh(*). Sau khi đã cho hết $SbCl_5$ vào rồi đem đun nóng hỗn hợp trên nồi cách thủy đến 45–50° để hòa tan kết tủa; sau đó làm nguội dung dịch đến nhiệt độ phòng. Thuận lợi hơn cả là "gây mầm" để kết tinh (muốn điều chế mầm người ta làm lạnh một mẫu dung dịch nhỏ trong hỗn hợp nước đá và muối). Trong khi kết tinh, người ta khuấy chất lỏng để tránh tạo thành những vỏ tinh thể. Lọc hút chất hồ đặc ở dạng tinh thể trên phễu lọc thủy tinh xốp và rửa một vài lần bằng axit clohydric đã được làm lạnh bằng nước đá tan.

Dùng một hỗn hợp sinh hàn để làm lạnh rồi bão hòa nước lọc bằng HCl, thu được phần tinh thể thứ hai. Cho bay hơi nước lọc lần thứ hai trên nồi cách thủy đến khi còn ¼ thể tích. Từ đó người ta thu được phần tinh thể thứ ba theo phương pháp trên.

Cho các phần tinh thể riêng biệt vào axit clohydric tinh khiết t.l. riêng 1,19 và kết tinh lại cho đến khi không còn phát hiện được một tạp chất nào trong các tinh thể. Hòa tan $SHbCl_6$ tinh khiết vừa thu được với một lượng nhỏ nước lạnh và khi cho thêm nước vào (cứ 100*g* axit cloantimonic thì cần 100*ml* nước) thì phần lớn Sb sẽ kết tủa dưới dạng axit antimonic. Để kết thúc quá trình kết tủa, người ta thêm NH_4OH vào cho đến khi ngừng tạo thành kết tủa. Đun nóng hỗn hợp trên nồi cách thủy cho đến khi bắt đầu lắng trong kết tủa; rửa gạn kết tủa một vài lần với nước nóng, lọc hút rồi sấy khô tèn nồi cách thủy.

Bằng cách đun nóng trong bát sứ để chuyển axit antimonic vừa thu được thành Sb_2O_3, rồi dùng hydro khử Sb_2O_3 ở 500°.

(*) Nếu đi từ $SbCl_3$ (xem cách điều chế), thì hoà tan 100g thành phẩm vào 90ml axit clohydric (tinh khiết, t.l.riêng 1,19) và sau khi nguội cho clo qua đến bão hoà. Xử lý $SbCl_5$ mới thu được, xin xem ở dưới đây.

B. Antimon keo

Tính chất

Antimon là một chất bột đen, óng ánh, bền khi ở dạng khô. Tan nhanh trong nước tạo thành dung dịch keo, có màu đỏ thẫn dưới ánh sáng truyền qua và hầu như đen dưới ánh sáng phản chiếu. Dung dịch bền trong bình đậy kín, để hở ngoài không khí thì bị oxy hóa và mất màu. Các hạt keo đều tích điện âm.

Điều chế

1. Đun nóng trên nồi cách thủy 54*ml* hỗn hợp protein với axit (cứ 1,25*ml* hỗn hợp Paan thì lấy 1*ml* CH_3COOH) trong khoảng 10*ph*, thêm vào đó 3*ml* dung dịch $SbCl_3$ với thành phần như sau: 14,69*g* $SbCl_3$, 14*ml* CH_3COOH kết tinh được 14,4*g* axit tactric ($H_2C_4H_4O_6$) và 25*ml* nước. Sau đó thêm 4,5*ml* dung dịch H_3PO_2 10% rồi tiếp tục đun 15–20*ph* nữa cho đến khi dung dịch thẫm lại. Sau khi nguội, keo sẽ đông tụ lại một ít. Dùng dung dịch Na_2CO_3 để làm đông tụ nhanh và hoàn toàn. Rửa chất đông tụ, rồi hòa tan vào nước có từ một đến ba giọt dung dịch NaOH 20%.

2. Có thể điều chế xon antimon bằng cách làm phân tán ở cực âm. Mắc song song cuộn thứ cấp của cuộn cảm ứng có hồ quang bằng 12*cm* với một tụ điện thủy tinh có diện tích bản là 225cm^2; nối các cực thứ cấp với các điện cực làm bằng antimon và nhúng trong bát sứ đựng đầy ete *(tránh lửa!)*. khi cho dòng điện đi qua thì tia lửa sẽ phóng ra mạnh và tạo thành xon màu đen. Thường thường đồng thời với xon còn tạo thành một lượng lớn những huyền phù khô.

ANTIMON (III) BROMUA

Stibium bromatum	*Antimony tribromide*	*Antimontribromid*

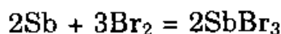
$SbBr_3$ TLPT 361,48

Tính chất

$SbBr_3$ là những tinh thể không màu thuộc hệ thoi, t.l. riêng 4,148g/cm^3 ở 23°. T chảy 97°, T sôi 288°. Nó bị nước phân hủy, tạo thành muối badơ. $SbBr_3$ tan trong rượu etylic, axeton, axit clohydric và axit bromhydric.

Điều chế

Có thể điều chế thành phẩm bằng cách brom hóa antimon kim loại trong cacbon tetraclorua:



$$2Sb + 3Br_2 = 2SbBr_3$$

Cho 20g Sb vào dung dịch chứa 39,4g brom (~ 13ml) trong 420g (~ 264ml) CCl_4 vào bình cầu đáy tròn dung tích 500ml, bình được nối với ống sinh hàn ngược qua cổ mài nhám. Đun nóng hỗn hợp (trong tủ hút) đến sôi nhẹ, rồi đun sôi 0,5–1h đến khi dung dịch hoàn toàn mất màu. Sau đó tháo ống sinh hàn ra, rồi nhanh chóng rót chất lỏng sang một cốc khô để tách khỏi bã antimon. Khi làm lạnh các tinh thể $SbBr_3$ hình kim nhỏ sẽ tách ra, đôi khi chúng có màu vàng nhạt do lẫn các vết brom. Rửa các tinh thể trên phễu lọc bằng một lượng nhỏ CCl_4 đã được làm lạnh đến 0–5° (hoặc kết tinh lại từ CCl_4), rồi làm khô trên bình hút ẩm chân không trên P_2O_5.

Hiệu suất 49g $SbBr_3$ dưới dạng những tinh thể màu trắng phau (82,7% tính theo Sb). Khi cô nước cái có thể thu thêm 2,5g thành phẩm. Hàm lượng $SbBr_3$ trong thành phẩm là 99,7–99,9%.

ANTIMON (III) FLORUA

Stibium fluoratum	*Antymony fluoride*	*Antimontrifluorid*

SbF_3 TLPT 178,75

Tính chất

SbF_3 là những tinh thể không màu hút nước mạnh, hoặc bột màu trắng, t.l. riêng $4{,}385 g/cm^3$. T chảy $292 \pm 8°$, T sôi 319°. Nó tan tốt trong nước (81,7% ở 20°) (không kết tủa các muối badơ); dung dịch có phản ứng axit (thủy phân).

Điều chế

Thành phẩm được điều chế bằng cách hòa tan oxyt antimon trong axit flohydric:



$$Sb_2O_3 + 6HF = 2SbF_3$$

Hòa tan Sb_2O_3 *(t.k.p.t* hoặc *t.k.)* trong một lượng dư nhỏ HF 40% *(t.k.p.t* hoặc *t.k.).* Việc hòa tan được tiến hành trong chậu bằng chất dẻo vinyl và được làm lạnh bằng nước. Nếu cần thì lọc dung dịch qua phễu bằng chất dẻo vinyl vào chậu cũng bằng chất dẻo, cho bay hơi dưới các bóng đèn hồng ngoại đến khi bắt đầu kết tinh, rồi làm lạnh. Lọc các tinh thể, sấy khô ở 90–100°.

Trong thành phẩm vừa điều chế hàm lượng tạp chất As nhỏ hơn rất nhiều so với trong Sb_2O_3 ban đầu (khi cho bay hơi thì một phần As được đuổi đi dưới dạng AsF_3).

ANTIMON PENTACLORUA

Stibium pentachloratum	*Antimony pentachloride*	*Antimon pentachlorid*

$SbCl_5$ TLPT 299,05

Tính chất

$SbCl_5$ là một chất lỏng ít linh động, không màu hoặc có màu hơi vàng vàng, t.l. riêng 2,39 ở 20°, bốc khói mạnh trong không

khí. T chảy $-4°$, T sôi 140°, khi sôi một phần bị phân hủy thành $SbCl_3$ và Cl_2, trong chân không, có thể chưng cất được mà không bị phân hủy.

Khi trộn với nước theo đương lượng thì tạo thành những hydrat $SbCl_5.H_2O$ và $SbCl_5.4H_2O$; nếu lượng nước quá nhiều thì nó bị phân hủy. Hút ẩm của không khí và hóa thành hydrat.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT LK 4428–54 thành phẩm *t.k.p.t.* phải chứa ít nhất 99,0% $SbCl_5$, loại *tinh khiết* ít nhất 98,0%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Antimon triclorua	0,8	1,5
Chất không bị H_2S kết tủa (dưới dạng sunfat)	0,04	0,1
Sắt (Fe)	0,0002	0,005
Asen (As)	0,001	0,005

Điều chế

Cho 200*g* $SbCl_3$ (xem điều chế) vào bình cầu có nắp ống dẫn khí vào và ống dẫn khí ra, đun nóng chảy và cho dẫn khí clo khô vào cho đến khi nào khí không còn bị hấp thụ nữa mới thôi. Người ta đuổi hết khí clo thừa, bằng cách thổi vào chất lỏng một luồng không khí đã được sấy khô bởi P_2O_5, sau đó chưng cất trong chân không. T sôi của $SbCl_5$ là 68° ở áp suất 44*mmHg*. Thu được 250*g* (95%).

ATIMON PENTASUNFUA

Stibium uratum aurcum Sulfur uratum antimonii	*Antimony pentasulfide*	*Antimonpentasulfid Goldschwefel*

Sb_2S_5 TLPT 403,85

Tính chất

Sb_2S_5 là chất bột màu da cam thẫm. Khi đun nóng không có không khí thì phân hủy thành S và Sb_2S_3 màu đen. Không tan trong nước, trong rượu và trong dung dịch $(NH_4)_2CO_3$. thành phẩm tinh khiết cũng không tan trong axit tactric. Tan được trong kiềm, $(NH_4)_2S$ và $(NH_4)_2S_x$; Ở 100–110°, bay hơi một chút nhưng không bị phân hủy. Một số tác giả cho rằng trên thực tế antimon pentasunfua thông thường điều chế được chính là Sb_2S_4 + S.

Cần bảo quản Sb_2S_5 trong những bình khô, tránh ánh sáng.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo các điều kiện kỹ thuật tạm thời của VTT (1939) thành phẩm phải chứa ít nhất 90% Sb_2S_5.

Lượng tạp chất tối đa cho phép Sb_2S_5 như sau (%):

Sb_2S_3	4
S tự do	3,5
Sắt (Fe)	0,15
Tạp chất không bị H_2S kết tủa	2,5
Asen (As)	0,02

Điều chế



$$2Na_3SbS_4 + 3H_2SO_4 = Sb_2S_5\downarrow + 3Na_2SO_4 + 3H_2S\uparrow$$

Muốn điều chế thành phẩm loại thuốc thử người ta hòa tan 24*g* natri thioantimonat Na_3SbS_4. $9H_2O$ trong 100*ml* nước, lọc đi nếu cần; pha loãng dung dịch với 600*ml* nước cất, rồi rót vào đó một dung dịch lạnh chứa 9*g* H_2SO_4 t.l. riêng 1,84 trong 200*ml* nước. Rửa gạn kết tủa Sb_2S_5, lọc hút, rửa bằng nước rồi sấy khô ở nhiệt độ không cao quá 50° tránh ánh sáng. Thu được 9,8*g* (95%).

ANTIMON TRICLORUA

Stibium	*Antimony*	*Antimontrichlorid*
Butyrum antimonii	*trichloride*	*Antimonchlorur*
		Antimonbutter

$SbCl_3$ TLPT 228,13

Tính chất

$SbCl_5$ là những tinh thể hình thoi (từ CS_2), t.l. riêng 3,064 ở 26°. T chảy 73,2°, T sôi 221° bốc khói ngoài không khí nhưng yếu và rất hoa nước. Bị nước phân hủy tạo thành antimolyl clorua (bột angarot). Khi rơi vào da $SbCl_3$ ăn da rất mạnh. Ở nhiệt độ thường $SbCl_3$ tan trong rượu tuyệt đối mà không bị phân hủy, còn khi đun nóng sẽ phản ứng với rượu tạo thành muối bazơ. Dễ tan trong axit clohydric và axit tactric, trong clorofom, CS_2 và trong các dung môi hữu cơ khác.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTLK 4356-53, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 90% $SbCl_3$, thành phẩm hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất 98%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng $SbCl_3$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong axit clohydric	0,005	0,005
Chất không bị H_2S kết tủa dưới dạng các sunfat	0,2	0,4
Sắt (Fe)	0,005	0,005
Asen (As)	0,005	0,03

Ngoài ra còn phải kiểm tra độ tan của thành phẩm trong $CHCl_3$. Muốn vậy, cân 5g thành phẩm với độ chính xác 0,01g, cho vào ống nghiệm rồi rót 10*ml* clorofom vào.

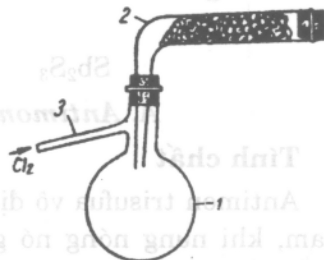
Nhúng ống nghiệm vào cốc nước đã đun nóng đến 50° sau khi hòa tan, đem so sánh dung dịch khảo sát này với dung dịch mẫu. Muốn điều chế các dung dịch mẫu, người ta lắc 0,2*g* đất sét với 1*l* nước. Dùng nước pha loãng lượng huyền phù sau đây thành 12*ml* rồi so sánh với dung dịch khảo sát. Thành phẩm có thể coi là tương ứng với các điều kiện kỹ thuật, nếu nó không đục hơn các dung dịch mẫu có chứa huyền phù đất sét với lượng:

2*ml* đối với thành phẩm hạng *t.k.p.t*

3*ml* đối với thành phẩm hạng *t.k.h.h*

Điều chế

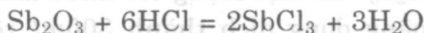
1. Nối một ống cong hai kiểu ống sừng bò (đường kính của miệng phía trên ~ 15*mm*, của miệng phía dưới ~ 8*mm*) với một bình Uyêxơ *1* (*h.10*) như thế nào để phần ngang của ống nằm hơi nghiêng đối với bình.



Hình10. Dụng cụ để điều chế antimon triclorua.
1. Bình Uyêxơ; 2. Ống sừng bò; 3. Ống dẫn khí.

Cho vào ống những cục antimon, đóng miệng ống bằng một nút *(không đóng chặt)*. Sau đó cho khí clo khô đi vào qua ống dẫn khí *3 (ở trong tủ hút)*. Đầu tiên không khí và một lượng nhỏ clo đi khỏi bình nhờ những chỗ hở của nút. Những lượng clo tiếp theo hoàn toàn bị hấp thụ (nếu dòng khí clo không quá mạnh) và hỗn hợp lỏng tạo thành gồm $SbCl_3$ và $SbCl_5$ sẽ chảy vào bình. Nếu cho dòng khí clo đi vào liên tục thì dụng cụ sẽ làm việc tự động, vì lượng Sb bị tiêu thụ nên thỉnh thoảng phải nạp thêm vào ống *2* những cục antimon mới.

Sau khi phản ứng xong, tháo ống *2* ra, cho vào trong bình một vài cục antimon, nút miệng bình lại bằng một nút có cắm nhiệt kế rồi đun nóng trên nồi cách thủy. Khi gần kết thúc để khử $SbCl_5$ người ta thêm bột Sb vào. Sau đó chưng cất hỗn hợp ở trong bình, thu lấy phần $SbCl_3$ ở nhiệt độ 218–220°. Bình hứng phải bảo vệ, không cho hơi ẩm của không khí đi vào.



$$Sb_2O_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2O$$

Cho những mảnh kính lớn vào trong cốc sứ cỡ 1*l* đến chiếu cao độ vài ba centimét, cho một ống dẫn khí vào đến gần đáy cốc và nạp 500*g* Sb_2O_3 *(k.thuật)* lên trên đun nhẹ cốc ở 60–80° trong tủ hút rồi cho hydro clorua khí vào cho đến khi không còn xảy ra phản ứng nữa.

Rót dung dịch còn đang nóng vào một bình chưng cất và đun để đuổi axit clohydric với tạp chất $SbCl_3$ trong chân không, sau đó cất lấy $SbCl_3$ (có thể ở áp suất khí quyển; T sôi 218–220°). Thu được 650–700*g*.

ANTIMON TRISUNFIA

Stibium sulfuratum nigrum	*Antimony sulfide*	*Antimontrisulfip*
	Antimony trisulfide	*Antimonsulfur*
	Antimonite	


Sb_2S_3 TLPT 339,72

A. Antimon trisunfua vô định hình

Tính chất

Antimon trisufua vô định hình là một chất bột thô màu đỏ da cam, khi nung nóng nó giảm thể tích và có màu đỏ. T.l. riêng 4,12–4,65, "thần sa antimon" là chất bột nhỏ có màu đỏ ngọn lửa. T chảy 548°. Khi nung nóng mạnh không có không khí thì Sb_2S_3 bay hơi mà không bị phân hủy. Không tan trong nước.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT 2717--51, thành phẩm *tinh khiết* phải chứa ít nhất 68% Sb. Lượng tạp chất tối đa cho phép trong Sb_2S_3 tinh khiết là (%):

Lưu huỳnh tự do	2,0
Các chất không bị H_2S kết tủa	1,0
Sắt (Fe)	0,01
Asen (As)	0,2

Điều chế

Hòa tan 10*g* Sb_2S_3 vào một lượng tối thiểu axit clohydric 10%, dùng nước pha loãng dung dịch thành 300*ml* rồi thêm 5*g* axit tactric. Sau khi đun nóng dung dịch đến 40–50°, người ta cho H_2S đi qua đến bão hòa.

Rửa cẩn thận đến kết tủa Sb_2S_3 màu đỏ da cam vừa rơi xuống ở trên phễu lọc bằng nước nóng.

Trước khi kết tủa Sb_2S_3 nên đun nóng để kết tủa có hạt to dễ lọc.

B. Antimon trisunfua tinh thể

Tính chất

Antimon trisunfua tinh thể là chất bột tinh thể màu xám giống như kim loại. Các tinh thể này thuộc hệ tà phương.

Điều chế

1. hòa tan 230*g* $SbCl_3$ trong axit clohydric loãng, thêm 50*g* axit tactric, đun nóng đến sôi rồi cho H_2S lội qua đến khi nào kết tủa màu da cam rơi xuống chuyển thành màu đen mới thôi. Lọc gạn, thêm rượu vào kết ủa rồi lọc hút. Rửa kết ủa với nước H_2S đã axit hóa bằng axit clohydric, sau đó với nước H_2S và cuối cùng với nước nguyên chất. Sấy khô ở 100°, thu được 150*g* Sb_2S_3 (88%).

2. Đun nóng Sb_2S_3 vô định hình ở 210–220° trong dòng khí trơ (CO_2, N_2). Sự kết tinh, đồng thời màu cũng thẫm lại, bắt đầu ở một chỗ và sau đó lan tràn ra khắp toàn khối.

C. Antimon trisunfua keo

Điều chế

1. Hòa tan 4,3*g* Sb_2S_3 vừa kết tủa trong dung dịch chứa 12,9*g* axit tactric rồi pha loãng bằng nước cất đun sôi đến thể tích 1*l*. Dung dịch phải lấy như thế nào để xon Sb_2S_3 có nồng độ 1: 200.

Khi bão hòa dung dịch bằng H_2S, người ta thu được một dung dịch đỏ gần như máu, trong suốt khi nhìn dưới ánh sáng phản chiếu. Khi thay đổi nồng độ của dung dịch Sb_2S_3 và sau khi bão hòa bằng dung dịch H_2S người ta được những xon có màu sau đây:

1: 200 – đỏ thẫm

1: 400 – đỏ quả dâu

1: 800 – đỏ vàng đậm

1: 1000 – vàng đỏ

1: 10000 – vàng (giống dung dịch $FeCl_3$), có hiện tượng huỳnh quang yếu

1: 100000 – hơi vàng

1: 1000000 – chỉ trong bình cầu một lít mới nhận thấy màu hơi vàng.

2. Muốn điều chế các xon Sb_2S_3 rất bền, người ta cho H_2S đi qua dung dịch Sb_2S_3 trong CH_3COOH.

ANTIMONYL CLORUA

Stibium oxychloratum	*Antimony oxychloride*	*Antimonoxychlorid* *Antimonylchlorid* *Algarotpulver*

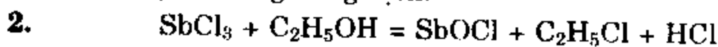
A. SbOCl TLPT 173,22

Tính chất

SbOCl là những tinh thể không màu, bị nước phân hủy. Tan trong cacbon disunfua, trong clorofom và trong dung dịch axit tactric ($H_2C_4H_4O_6$) bị phân hủy ở 170°.

Điều chế

1. Trộn mười phần $SbCl_3$ với 7 phần nước, lấy theo trọng lượng. Sau vài ngày kết tủa biến hoàn toàn thành tinh thể. Lọc kết tủa, ép rồi rửa bằng ete. Thu được những tinh thể hình thoi có chiều rộng đến 1,5*mm*. Hiệu suất 50–60%; một phần lớn antimon còn lại ở trong dung dịch.

2. 
$$SbCl_3 + C_2H_5OH = SbOCl + C_2H_5Cl + HCl$$

Đun nóng 114*g* $SbCl_3$ với 69*g* rượu đến 140–150°; sản phẩm phụ tạo thành là C_2H_5Cl và HCl.

B. $Sb_2O_3.2SbOCl$ TLPT 637,95

Tính chất

$Sb_2O_3.2SbOCl$ là chất bột màu trắng, hoặc là những tinh thể hình lăng trụ hay hình phiến. Khi chế hóa lại với nước nóng hay với dung dịch Na_2CO_3 loãng, tất cả clo sẽ mất và biến thành Sb_2O_3, không tan trong nước, rượi, ete và clorofom.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTT 279–51, thành phẩm hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất 68% Sb

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $Sb_2O_3.2SbOCl$ hạng *tinh khiết* như sau (%).

Chất không tan trong axit clohydric	0,015
Chất không kết tủa với H_2S	0,2
Sắt (Fe)	0,005
Asen (As)	0,001

Điều chế

1. Để tinh chế asen thị trường sạch hết oxyt, người ta đun sôi nó với dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 10–15% và một ít H_2SO_4. Sau đó rửa kỹ với nước, rượu và ete, sấy khô và bảo quản ở chỗ khô. Cũng có thể tách As_2O_3 dễ bay hơi bằng cách nung nóng thành phẩm trong dòng CO_2 dưới nhiệt độ thăng hoa của asen (360–365°).

2. Điều chế thành phẩm hoàn toàn không chứa antimon như sau: thêm vào dung dịch Na_3AsO_4 *(t.k.,xem điều chế)* hỗn hợp magiê oxyt; lọc lấy kết tủa $MgNH_4AsO_4$ vừa tách ra, hòa tan trong axit clohydric và kết tủa phân đoạn dung dịch bằng NH_4OH. Lấy phần tinh thể ở phân đoạn giữa, đem rửa, sấy khô, trộn với than đường và nung nóng, khi đó asen tinh khiết sẽ thăng hoa *(cần tủ hút mạnh!)*

ASEN TRICLORUA

Arsenicum trichloratum	*Arsenic trichloride*	*Arsenchloriir*

$AsCl_3$ TLPT 181,28

Tính chất

Là chất lỏng như dầu, không màu *rất độc*, T.l riêng 2,16. Bốc khói ngoài không khí. T chảy –18°. T sôi + 130,4°. Tan trong nước, cứ 1*mol* $AsCl_3$ cần 9*mol* nước. Có thể pha loãng gấp đôi dung dịch thu được, nhưng khi tiếp tục pha loãng sẽ xảy ra thủy phân cho As_2O_3 thoát ra. $AsCl_3$ tinh khiết hòa tan được muối iodua của kim loại kiềm cũng như lưu huỳnh, photpho và dầu.

Điều chế

Vì hơi $AsCl_3$ rất độc nên công việc phải tiến hành thận trọng và nhất định phải làm trong tủ hút mạnh.

1. Cho clo khô đi qua bình cổ cong có asen, và khi $AsCl_3$ tạo thành thì chưng cất vào bình thu. Nước chưng lại cất lần thứ hai trên bột asen để tach clo thừa hòa tan.

2. Cho vào ống thuy tinh mol'pden 30*g* As_2O_3 và nối một đầu với một bình thu, còn đầu khác với dụng cụ để thụ HCl. Sau khi đun nóng ống (bằng đèn khí hay bếp điện) đến 200° thì cho dòng HCl đi qua chậm. Nước chưng sau khi cất lại sẽ phân thành hai lớp trong bình thu, trong đó lớp dưới là $AsCl_3$. Tách nó trên phễu dài và cất hai lần trong chân không bé, bỏ phần cất đầu tiên và cuối cùng. Thu được 40*g* (55%).

Thử

Thành phẩm phải không màu. T.l. riêng xác định bằng bình thủy trọng phải ở trong khoảng 2,16–2,17 (d^{20}_{20}). Ngoài ra, người ta còn xác định âm lượng $AsCl_3$ trong thành phẩm.

ASEN TRISUNFUA

(Asen (III) sunfua)

Arsenicum trisulfuratum *Arsenic sulfide* *Arsentrisulfid*

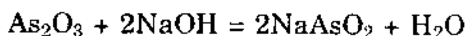
As_2S_3 TLPT **246,02**

A. Asen trisunfua thông thường

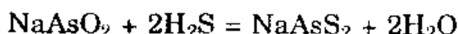
Tính chất

As_2S_3 là khối vô định hình màu vàng xốp. T.l. riêng 3,46. Đun sôi với nước cho thoát ra một lượng H_2S và tạo thành dấu vết axit asenơ. Hầu như không tan trong nước ($5,17.10^{-5}$% ở 18°). Nóng chảy ở 310° và nếu không có không khí thì bay hơi ở 707°.

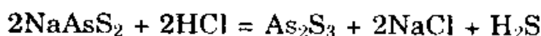
Điều chế



$$As_2O_3 + 2NaOH = 2NaAsO_2 + H_2O$$



$$NaAsO_2 + 2H_2S = NaAsS_2 + 2H_2O$$



$$2NaAsS_2 + 2HCl = As_2S_3 + 2NaCl + H_2S$$

Hòa tan 12*g* As_2O_3 trong 25*ml* dung dịch NaOH 25% và bão

hòa chất lỏng bằng dihydrosunfua. Sau đó đổ muối thio thu được vào 50*ml* axit clohydric *(t.k.*, t.l. riêng 1,12*)*. Lọc hút kết tủa, rửa với nước để loại hết Cl^- và sấy khô trong chân không. Thud 15*g*.

B. Asen trisunfua thể keo

Tính chất

Dung dịch keo As_2O_3 loãng có màu hoàn toàn vàng trong ánh sáng đi qua, còn trong ánh sáng phản chiếu sẽ phát huỳnh quang cho màu đỏ nhạt. Dung dịch keo đặc, trong suốt dưới kính hiển vi, nhưng đối với mắt thường thì đó là chất lỏng vàng đậm không trong suốt.

Khi thêm kết tủa $BaSO_4$ vào dung dịch thì As_2O_3 sẽ kết tủa.

Điều chế

1. Dung dịch keo rất bền, có thể điều chế bằng cách cho H_2S lội qua dung dịch một phần As_2O_3 *(t.k.p.t.)* trong 80 phần nước cất đã đun sôi. Muốn điều chế dung dịch đặc thì thêm lượng mới As_2O_3 vào dung dịch loãng đã điều chế, rồi lại cho H_2S đi qua và sau khi lặp lại những cách hóa chế đó vài lần thì lọc tách chất lỏng khỏi As_2O_3 rắn. Bằng con đường như vậy có thể đạt được nồng độ 37% As_2O_3.

2. Điều chế xon As_2O_3 rất bền bằng cách cho dihydro sunfua lội qua dung dịch As_2O_3 trong CH_3 COOH.

AXIT ASENIC

Acidum arsenicium *Arsenic acid* *Arsensaure*

$H_3AsO_4.1/2H_2O$ TLPT 150,94

Tính chất

Semihydrat $H_3AsO_4.1/2H_2O$ kết tinh thành những thỏi hay những thanh hình thoi trong suốt, chảy rữa ngoài không khí và dễ tan trong nước có thu nhiệt.

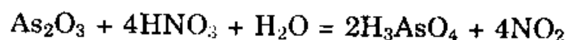
Khi đun lâu ở 100° sẽ thu được H_3AsO_4 khan. Đun đến 140–180° sẽ tạo ra pyroaxit $H_4As_2O_7$; ở 200–206° sẽ thu được axit metaasenic $HAsO_3$. Cuối cùng ở 300° còn lại As_2O_5.

Bảng 34 – *Tỷ trọng các dung dịch nước của H_3AsO_4*

H_3AsO_4 %	d^{15}_{4}	H_3AsO_4 %	d^{15}_{4}	H_3AsO_4 %	d^{15}_{4}
1	1,007	22	1,157	54	1,503
2	1,012	24	1,174	58	1,562
4	1,025	26	1,191	62	1,624
6	1,038	28	1,209	66	1,691
8	1,051	30	1,227	70	1,765
10	1,065	34	1,266	74	1,849
12	1,080	38	1,308	78	1,944
14	1,095	42	1,352	82	2,043
16	1,110	46	1,399	86	2,147
18	1,125	50	1,448	90	2,262
20	1,141				

Dung tích axit làm cho da bị nổi bong bóng lên như bị bỏng. H_3AsO_4 là một axit khá mạnh. Các hằng số phân ly của nó (ở 18^o): $K_1 = 5,62.10^{-3}$; $K_2 = 1,7.10^{-7}$; $K_3 = 2,95.10^{-12}$.

Điều chế



$$As_2O_3 + 4HNO_3 + H_2O = 2H_3AsO_4 + 4NO_2$$

Đun 200*g* As_2O_3 *(tinh khiết)* gồm những hạt to bằng hạt đậu với 200*ml* HNO_3 *(tinh khiết*, t.l. riêng 1,38*)* trong một bình cổ cong miệng nối với một ống hình thước thợ, cho đến khi các nitơ oxyt không còn thoát ra nữa. Thêm 100*ml* HNO_3 nữa vào, gạn dung dịch thu được khỏi As_2O_3 chưa phản ứng, làm bay hơi đến khô. Hòa tan cặp đã nguội bằng cách đun lâu với một ít nước và làm bay hơi tới độ đặc như sirô.

Đổ dung dịch thu được vào bình kín và để chỗ lạnh (dưới 15^o), nếu có thể thì thêm tinh thể axit asenic (làm mồi). Nếu dung dịch đạt tới nồng độ thích ứng thì sẽ thu được những tinh thể lớn đẹp của hydrat H_3AsO_4. ½ H_2O, đem làm khô trên đĩa xốp.

Nếu tiến hành kết tinh nhanh, thì lọc hút lấy khối chất thu được, đun nhẹ đến nóng chảy và để nguội từ từ; khi đó cũng sẽ tạo ra những tinh thể lớn.

AXIT AXETIC

Acidum aceticum *Acetic acid* *Essigsaure*

CH_3COOH TLPT 60,054

Tính chất

CH_3COOH là một chất lỏng không màu, có mùi xốc đặc trưng, t.l. riêng 1,0497 (ở 20°). Khi hạ nhiệt độ xuống một ít đã đông đặc thành một khối tinh thể có T chảy 16,635° ± 0,002°. T sôi 118°.

Tan trong nước, rượu và ete theo bất kỳ tỷ lệ nào, CH_3COOH là một axit yếu; hằng số phân ly nhiệt động của nó ở 25° là *Không* = $1,75.10^{-5}$.

Bảng 35 – *Trọng lượng riêng của các dung dịch nước CH_3COOH*

CH_3COOH %	T.l.riêng	CH_3COOH	T.l.riêng
1	0,9997	31	1,0394
2	1,0012	32	1,0405
3	1,0026	33	1,0416
4	1,0041	34	1,0426
5	1,0055	35	1,0437
6	1,0069	36	1,0448
7	1,0084	37	1,0458
8	1,0098	38	1,0468
9	1,0112	39	1,0478
10	1,0126	40	1,0488
11	1,0140	41	1,0498
12	1,0154	42	1,0507
13	1,0168	43	1,0516
14	1,0181	44	1,0525
15	1,0195	45	1,0534

CH_3COOH %	T.l.riêng	CH_3COOH %	T.l.riêng
16	1,0208	46	1,0543
17	1,0222	47	1,0551
18	1,0235	48	1,0559
19	1,0248	49	1,0567
20	1,0261	50	1,0575
21	1,0274	51	1,0583
22	1,0287	52	1,0590
23	1,0299	53	1,0597
24	1,0312	54	1,0604
25	1,0324	55	1,0611
26	1,0336	56	1,0618
27	1,0348	57	1,0624
28	1,0360	58	1,0630
29	1,0372	59	1,0636
30	1,0383	60	1,0642
61	1,0648	81	1,0698
62	1,0653	82	1,0696
63	1,0658	83	1,0694
64	1,0663	84	1,0691
65	1 0667	85	1,0688
66	1,0671	86	1,0684
67	1 0675	87	1,0679
68	1,0679	88	1,0674
69	1.0683	89	1,0668
70	1,0686	90	1,0660
71	1 0689	91	1,0652
72	1.0691	92	1,0643
73	1,0693	93	1,0632
74	1,0695	94	1,0620
75	1,0697	95	1,0606

CH_3COOH %	T.l.riêng	CH_3COOH	T.l.riêng
76	1,0699	96	1,0589
77	1,0700	97	1,0570
78	1,0700	98	1,0549
79	1,0700	99	1,0525
80	1,0699	100	1,0497

Chú thích. Sự phụ thuộc của nồng độ axit axetic và tỷ trọng của nó có tính chất độc đáo, làm cho những trọng lượng lớn hơn 1,0497 ứng với hai nồng độ axit. Nếu muốn tìm nồng độ axit theo t.l. riêng của nó thì theo hiện tượng nói trên nên cần phải biết axit đặc hơn hay loãng hơn 78% (có tỷ trọng cực đại). Có thể dễ dàng biết được bằng cách thêm một ít nước vào; khi đó nếu trọng lượng riêng tăng lên, thì có nghĩa là axit đặc hơn 78%, trong trường hợp ngược lại thì axit loãng hơn 78%.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 61–51, axit axetic kết tinh được hạng *t.k.h.h.* phải chứa ít nhất 99,8% CH_3COOH, thành phẩm *tinh khiết* hay *t.k.p.t.* chứa ít nhất 98%. Nhiệt độ hóa rắn của axit axetic kết tinh được hạng *t.k.h.h,* nằm trong khoảng 16,3 và 16,7°.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm axit axetic là (%):

Tạp chất	*t.k.h.h* (kết tinh được)	*t.k.p.t*	*t.k*
Bã không bay hơi	0,001	0,001	0,005
Axit sunfuric (SO_4)	0,0003	0,0003	0,0005
Clorua (Cl)	0,0002	0,0002	0,0004
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0002	0,0002	0,0005
Sắt (Fe)	0,0002	0,0002	0,0005

Ngoài ra phải tiến hành kiểm tra axit như sau:

1. *Axit formic, các aldehyt và những chất khác* (cho tất cả các hạng). Pha 10*ml* nước vào 2*ml* axit và thêm 0,1*ml* $KMnO_4$ 0,1*N*.

Trong vòng 30*ph* màu hồng không được biến mất hoàn toàn hoặc không chuyển thành màu nâu.

2. *Thử độ pha loãng* (cho tất cả các hạng). Thêm 30*ml* nước vào 10*ml* mẫu axit thử. Trong vòng 1 giờ phải không xuất hiện vẩn đục.

3. *Các đồng đẳng của axit axetic* (chỉ đối với các hạng *t.k.h.h.* kết tinh được và *t.k.h.h*). thêm 10*ml* H_2SO_4 (trọng lượng riêng 1,84) và 1*ml* $K_2Cr_2O_7$ 0,1*N* vào 10*ml* H_2SO_4 (t.l. riêng 1,84) và 1*ml* $K_2Cr_2O_7$ 0,1*N*. Khuấy các dung dịch và để yên 30*ph* và thêm vào mỗi dung dịch 50*ml* nước và khuấy. Sau khi để nguội thêm 2*g* KI vào mỗi dung dịch và chuẩn lượng iot thoát ra bằng $Na_2S_2O_3$ 0,1*N* đến khi mất màu (không dùng tinh bột làm chỉ thị). Hiệu số các thể tích của $Na_2S_2O_3$ dùng cho mẫu thử thành phẩm và mẫu thử kiểm tra phải không vượt quá 0,4*ml*.

Điều chế

Khi chưng cất CH_3COOH kết tinh được, cần nhớ rằng nó cháy được và gây bỏng nặng khi nóng. Cần phải dùng *kính bảo vệ và găng cao su.*

1. Chưng cất một hỗn hợp 100*g* natri axetat khan và 800*g* H_2SO_4 đặc. Thêm 1*g* $K_2Cr_2O_7$ và 5*g* CH_3COONa khan vào chất lỏng vừa cất được, lắc, để yên và lại đem chưng cất chất lỏng. Thu được gần 80%.

2. Để tinh chế axit kỹ thuật khỏi tạp chất HCl thì thêm một lượng nhỏ CH_3COONa khan và đem chưng cất lên. Nếu axit kỹ thuật chứa SO_2 thì trộn PbO_2, thỉnh thoảng lắc và đem chưng cất.

3. Axit axetic kết tinh được điều chế từ sản phẩm có chứa nước bằng phương pháp làm đông đặc phân đoạn. Làm lạnh axit tới 0^o sau đó giữ ở $+ 4^o$ một thời gian và gạn chất lỏng ra khỏi tinh thể của chất lỏng khan. Sau khi đun nóng nhẹ cho tinh thể nóng chảy, lại làm đông đặc lần nữa.

4. Để tinh chế CH_3COOH loại kỹ thuật thành loại kết tinh được lấy một bình cầu pyrex có dung tích 2,5*l*, chứa 2*kg* axit kỹ thuật T chảy 13^o, thêm 150*g* anhydrit axetic kỹ thuật và 1*g*

Na_2CO_3, đun nhẹ đến 40–50° và rót 11*ml* H_2SO_4 (*t.k.h.h.*, t.l. riêng 1,84) thành một dòng nhỏ vào. Sau 15*ph* thêm 20*g* $KMnO_4$ tán nhỏ, rồi trộn kỹ. Lắp vào bình một cột cất dài nạp thủy tinh vụn, đầu trên của cột nối với ống sinh hàn đặt dốc xuống. Chưng cất axit trong tủ hút, thu lấy phân đoạn có nhiệt độ đông đặc từ 15,8 đến 16,5°.

Hiệu suất của phân đoạn sau ứng với thành phẩm hạng *t.k.h.h.* hoặc *t.k.p.t.* là 60–70%.

Để xác định nhiệt độ đông đặc thì nhúng ống nghiệm chứa 4–5*ml* axit vào nước đá và khuấy bằng nhiệt kế. Khi bắt đầu thấy xuất hiện tinh thể thì lấy ống nghiệm ra, đặt bầu nhiệt kế vào trung tâm chất lỏng và ghi lấy nhiệt độ lên cao nhất, tức là nhiệt độ mà sau đó nó bắt đầu giảm.

AXIT BORIC

Acidum boricum	*Boracic acid*	*Borsaure*
bichronucum	*Boric acid*	



TLPT 64,84



TLPT 43,84



TLPT 157,30

Tính chất

H_3BO_3 – axit orthoboric là những vẩy nhỏ hình tam tà sáu góc, màu trắng óng ánh như xà cứ, t.l. riêng 1,44, sờ thì nhờn. Khi đun tới trên 70° nó bị mất nước, biến một phần thành axit metaboric HBO_2, ở 140–160° thành axit pyro hay tetreboric $H_2B_4O_7$, khi nung nóng đỏ sẽ mất toàn bộ nước biến thành anhydrit boric B_2O_3.

Tan trong nước, trong rượu (4%) trong glyxerin (20%) ở 0°, 73% ở 100° và trong ete.

Axit boric là một trong số nhiều axit yếu, các hằng số phân ly của nó $K_1 = 5,8.10^{-10}$, $K_2 = 1,8.10^{-13}$, $K_3 = 1,6.10^{-14}$ ở 25° (K_1 là hằng số phân ly nhiệt động). Trong dung dịch nước axit boric tạo ra đồng thời các ion ứng với các dạng ortho, meta và pyro: vì

thế các dung dịch H_3BO_3 HBO_2 và $H_2B_4O_7$ là hoàn toàn đồng nhất với nhau.

Bảng 36 – *Độ tan H_3BO_3 trong nước*

t°C	H_3BO_3 %	t°C	H_3BO_3 %	t°C	H_3BO_3 %
0	2,50	40	8,17	80	19,06
5	3,1	45	9,33	85	21,0
10	3,52	50	10,22	90	23,26
15	4,17	55	11,54	95	25,21
20	4,65	60	12,96	100	27,52
25	5,44	65	14,42	107,5	36,7
30	6,34	70	15,75	115	45,0
35	7,19	75	17,40	120	52,4

Bảng 37 – *Tỷ trọng các dung dịch nước H_3BO_3*

H_3BO_3 %	d_4^{20}	H_3BO_3 %	d_4^{20}	H_3BO_3 %	d_4^{20}
0,5	0,99990	2,0	1,00556	3,5	1,01090
1,0	1,00204	2,5	1,08736	4,0	1,01270
1,5	1,00380	3,0	1,00912	4,5	1,01490

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TC 27/1830, thành phẩm hạng *t.k.h.h* phải chứa ít nhất 99,5% H_3BO_3, thành phẩm hạng *t.k.p.t* chứa ít nhất 99,0% và thành phẩm *tinh khiết* chứa ít nhất 98,0%. Phải tiến hành kiểm tra độ tan của axit boric trong rượu 95%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm H_3BO_3 là (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01	0,02
Clorua (Cl)	0,001	0,002	0,005
Sunfat (SO_4)	0,005	0,010	0,030
Photphat (PO_4)	0,001	0,001	0,003

Canxi (Ca)	0,005	0,010	0,030
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,001	0,003
Sắt (Fe)	0,0005	0,001	0,002
Asen (As)	0,0002	0,0005	0,0005
Bã không bay hơi sau khi chế biến với HF	0,05	0,100	0,300

A. Axit boric thường (orthoboric)

Điều chế

1. Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t.* người ta pha 115*ml* HCl 25% *(tinh khiết)* vào một dung dịch chứa 100*g* borac ($Na_2B_4O_7.10\ H_2O$ *tinh khiết*) trong 250*ml* nước sôi. Sau khi để yên một ngày đêm lọc hút lấy axit boric(*) vừa thoát ra, rửa với một ít nước và kết tinh lại hai lần từ nước sôi (350*ml* nước dùng cho 100*g* H_3BO_3). Cần làm khô thành phẩm bằng cách thấm nó giữa hai tờ giấy lọc ở nhiệt độ phòng hoặc trong tủ sấy với nhiệt độ không quá 70°.

2. Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.h.h.* người ta thêm 4*ml* HNO_3 *(t.k.h.h.)* vào một dung dịch chứa 100*g* H_3BO_3 *(tinh khiết)* trong 1600*ml* nước cất hai lần và làm bay hơi đến kết tinh. Để nguội, lọc hút lấy tinh thể lắng xuống, rửa sạch hết NO_3 (thử với diphenylamin và H_2SO_4) và làm khô. Thu được 85*g* (85%).

B. Axit metaboric

Điều chế



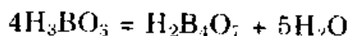
$$H_3BO_3 = HBO_2 + H_2O$$

Để điều chế HBO_2 hoàn toàn tinh khiết, không chứa H_3BO_3 và $H_2B_4O_7$ thì cần sấy H_3BO_3 *(t.k.h.h)* ở 100–111° trong một dòng khí mà áp suất riêng phần của hơi nước nằm trong khoảng 4–113*mmHg*. Để thỏa mãn điều kiện đó, người ta sấy H_3BO_3 ở 105–110° trong dòng không khí đi qua bình rửa chứa nước có nhiệt độ 14°.

(*) Một số tác giả đề nghị dùng bông thuỷ tinh thay cho giấy lọc.

C. Axit pyroboric (tetraboric)

Điều chế



$$4H_3BO_3 = H_2B_4O_7 + 5H_2O$$

Có thể điều chế $H_2B_4O_7$ bằng cách sấy H_3BO_3 *(t.k.h.h)* ở 100–110° trong một dòng khí mà áp suất riêng của phần hơi nước nhỏ hơn 4*mmHg*. Do đó, không khí thổi trên mặt thành phẩm phải được làm khô trước. Người ta điều chế thành phẩm $H_2B_4O_7$ hoàn toàn tinh khiết bằng cách đun H_2BO_3 trong vòng 240 giờ ở 112° trong một dòng không khí đã cho lội qua H_2SO_4 60% ở 20°.

AXIT BROMHYDRIC

Acidum hydrobromicum	*Hydrobromic acid*	*Bromwasserstoffsaure*

HBr TLPT 80,924

Tính chất

HBr–hydro bromua là một loại khí làm ngạt thở, có mùi giống mùi HCl, bốc khói mạnh ngoài không khí ẩm. T chảy –88°, T sôi –67°. Dễ tan trong nước. Khi tan một lượng nhiệt lớn bốc ra. Dung dịch nước (axit bromhydric) là một chất lỏng không màu có mùi vị cay và chua. Dung dịch bão hòa khi đun nóng sẽ giải phóng một phần HBr dưới dạng khí, và ở 126° người ta chưng cất nước được hydrat có t.l. riêng 1,486 chứa 46,85% HBr, có nghĩa là gần tương ứng với công thức $HBr.5H_2O$.

Khi đun dung dịch loãng, đầu tiên nước thoát ra rồi ở 126° tạo thành hydrat có thành phẩm nói trên. Khi rơi vào da axit bromhydric làm cho ngứa và sưng lên. Axit trong nước phải đựng vào những bình đậy kín, để ở chỗ tối.

Bảng 38 – *Độ tan HBr trong nước.*

t°C	T.tích HBr trong một thể tích nước	Lượng HBr trong 100*ml* nước	HBr %
–25	706,5	255,0	71,9
–20	684,0	247,3	71,3
–15	662,0	239,0	70,6
–10	644,5	233,5	70,1
–5	630,0	228,0	69,5
0	611,6	221,2	68,9
10	581,4	210,3	67,8
25	532,1	193,0	65,9
50	468,6	171,5	63,2
75	406,7	150,5	60,1
100	344,6	130,0	56,5

Bảng 39 – *Tỷ trọng các dung dịch nước HBr*

HBr %	d_4^{20}	HBr %	d_4^{20}	HBr %	d_4^{20}
1	1,0053	16	1,1219	35	1,3150
2	1,0124	18	1,1396	40	1,3772
4	1,0269	20	1,1579	45	1,4446
	1,0417	22	1,1767	50	1,5173
8	1,0568	24	1,1961	55	1,5953
10	1,0723	26	1,2161	10	1,6787
12	1,0883	28	1,2367	65	1,7675
14	1,1048	30	1,2580		

.Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 2062–43, axit bromhydric phải là một chất lỏng trong suốt không màu hoặc hơi vàng. Thành phẩm *t.k.p.t* hay *tinh khiết* phải chứa ít nhất 40% HBr.

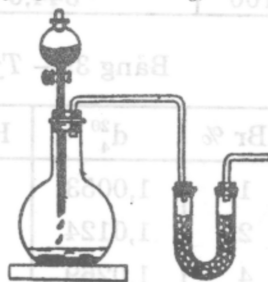
Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm axit bromhydric là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Bã không bay hơi	0,005	0,02
Sunfat (SO_4)	0,005	0,03
Clorua (Cl)	0,1	0,5
Iodua (I)	0,02	0,05
Photphat (PO_4)	0,001	0,005
Sắt (Fe)	0,0001	0,0005
Kim loại nặng của nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,001
Asen (As)	0,00002	0,00005

A. Hydro bromua khí

Điều chế

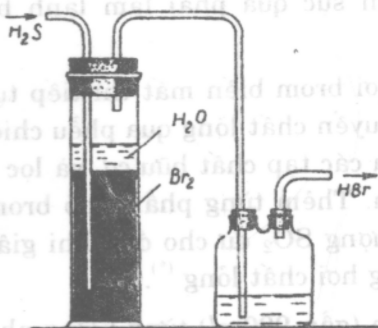
1. $C_6H_6 + Br_2\ (+ FeBr_3) = HBr + C_6H_5Br\ (+ FeBr_3)$


Hình 11. Dụng cụ để điều chế HBr từ photpho, brom và nước.

Lấy một bình cầu hay bình hai cổ, đậy bằng nút tráng parafin, cắm qua nút một phễu nhỏ nhọt và một ống dẫn khí, bỏ vào bình 200g benzen khan, vài gam sắt bromua (hoặc bột sắt) và mở khóa phễu nhỏ giọt để rót từ từ 135*ml* brom xuống. Phản ứng sẽ diễn ra mãnh liệt (đầu tiên cần dùng nước làm lạnh bình) và hydro bromua thoát ra đều đặn. Cho khí đi qua ống chữ U mà một nhánh nạp đầy $FeBr_3$ (để hấp thụ benzen), còn nhánh kia nạp antraxen (để liên kết với brom bị kéo theo).


2. $2P + 6H_2O + 5Br_2 = 2HPO_3 + 10HBr$

Cho vào bình cầu *(h.11)* 10*g* photpho đỏ, 20*ml* nước và dùng phễu nhỏ giọt nhỏ dần dần 35*ml* brom xuống. Để tinh chế khí, người ta cho nó đi qua ống chữ *U* nạp hỗn hợp amiăng với photpho đỏ ẩm nhưng không ướt. Thu được gần 30*l* khí HBr.



Hình 12. Dụng cụ để điều chế HBr từ brom và dihydro sunfua.



3. $H_2S + Br_2 = 2HBr + S$

Rót brom và một ít nước vào ống hình trụ thủy tinh *(h.12)* rồi cho H_2S sục qua. Cho HBr bay ra qua bình rửa chứa huyền phù của photpho đỏ trong nước. Ở đó, brom bay theo bị hấp thụ hết; khí thoát ra hoàn toàn không chứa H_2S và khá tinh khiết ngay cả khi cho dòng H_2S đi vào nhanh.

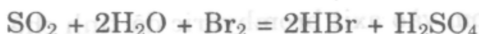
A. Axit bromhydric

(Dung dịch nước hydro bromua)

Điều chế

1. Cho khí HBr thu được bằng một trong các phương pháp nói trên đi vào bình chứa 200*ml* nước làm lạnh trong hỗn hợp sinh hàn. Cần theo dõi không để ống dẫn khí nhúng vào nước, vì HBr tan rất mạnh trong nước, nên nước có thể phụt sang bình phản ứng. Cũng có thể tiến hành hấp thụ trong bình Tisenkô được làm lạnh.

2. Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta sử dụng phương pháp sau đây:



$$SO_2 + 2H_2O + Br_2 = 2HBr + H_2SO_4$$

Lấy một hỗn hợp gồm 200*ml* nước, 500*ml* brom và 650*g* nước đá đập nhỏ, sục vào đó một dòng SO_2 (lấy từ bom chứa) với một tốc độ tối đa mà khí có thể được hấp thụ hoàn toàn.

Trong thời gian khí sục qua phải làm lạnh bình phản ứng bằng nước đá.

Khi màu nâu của hơi brom biến mất thì tiếp tục cho SO_2 sục qua 3–5*ph* nữa. Rồi chuyển chất lỏng qua phễu chiết, tách bỏ lớp mỏng nằm ở dưới chứa các tạp chất hữu cơ, và lọc dung dịch còn lại qua bông thủy tinh. Thêm từng phần nhỏ brom (2–8*ml*) vào nước lọc để liên kết lượng SO_2 dư cho đến khi giấy tinh bột iot bắt đầu hóa xanh trong hơi chất lỏng (*).

Thêm vào dung dịch (gần 900*ml*) từng lượng nhỏ cho đến hết 600*ml* và đem chưng cất chất lỏng, thu lấy những phân đoạn sau đây:

1) Cho tới 115° – chủ yếu là nước chứa một ít HBr và HCl, cũng như những tạp chất hữu cơ, tất cả gồm 500*ml*;

2) 115–122° HBr loãng, gần 60*ml*;

3) 122–126° phân đoạn chủ yếu gồm gần 700*ml* axit bromhydric 44–45%.

Thêm vào phân đoạn sau cùng đó 20*g* $BaCO_3$ hay $Ba(OH)_2$ để kết tủa SO_4^{2-} để yên 10–12 giờ; lọc dung dịch khỏi kết tủa $BaSO_4$ và đem chưng cất trong bình có cột phân đoạn tốt. Cần cố gắng dùng đồ nhám ở tất cả các chỗ nối, bất đắc dĩ mới dùng nút lie (nhưng không dùng các nút cao su).

Tiến hành chưng cất thu lấy phân đoạn 122–126°. Thu được gần 550*ml* axit bromhydric có t.l. riêng 1,47–1,49. Bảo quản trong bình có màu sẫm có nút nhám.

3. Trong HBr thị trường, thậm chí đối với hạng *t.k.p.t* cũng thường có chứa các tạp chất hữu cơ (có lẽ thuộc kiểu các axit naphtenic) không thể tách được bằng cách chưng cất. Có một phương pháp đơn giản để điều chế HBr đặc biệt tinh khiết, không chứa tạp chất hữu cơ.

Thêm clorofom vào axit bromhydric đã tinh chế với tỷ lệ 10:3, lắc hỗn hợp 20–25*ph*, tách tướng nước ra và đem chưng cất nó.

(*) Trước khi thử bằng giấy tinh bột iôt cần để yên dung dịch trong 5 – 10 ph

Ở 62° thu được một lượng nhỏ clorofom, sau đó thu HBr ở 125–126°. Phần còn lại trong nồi chưng chiếm khoảng 10% thể tích ban đầu của chất lỏng.

Axit thu được có t.l. riêng 1,473g/cm^3. Hàm lượng tạp chất (Fe, Cu, Pb, Zn, Ag, Mg, Al, Ti, Mn, Sb) khoảng $3.10^{-5} - 1.10^{-7}$%.

AXIT BROMIC

Acidum bromicum *Bromic acid* *Bromsaure*

$HBrO_3$ TLPT 128,924

Tính chất

Không có màu khi tinh khiết. Dung dịch $HBrO_3$ là một chất lỏng không màu, rất chua, hầu như không mùi. Khi làm bay hơi (ngay cả trong chân không) cũng chỉ có thể cô đặc đến 50,6% rồi bắt đầu phân hủy ngay. Là một chất oxy hóa mạnh, chẳng hạn, chuyển được S thành H_2SO_4. khi để ngoài không khí sẽ phân hủy, đặc biệt nhanh nếu đun nóng.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

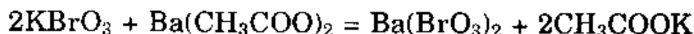
Theo ĐKKT BHC 61–47, axit bromic *tinh khiết* phải chứa ít nhất 12% $HBrO_3$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $HBrO_3$ hạng *tinh khiết* là (%):

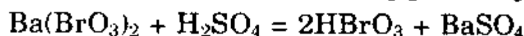
Brom tự do	0,5
Clorua (Cl)	0,01
Sunfat (SO_4)	0,02
Sắt (Fe)	0,005

Điều chế dung dịch nước

Để điều chế thành phẩm hạng thuốc thử người ta dùng phương pháp sau đây:



$$2KBrO_3 + Ba(CH_3COO)_2 = Ba(BrO_3)_2 + 2CH_3COOK$$



$$Ba(BrO_3)_2 + H_2SO_4 = 2HBrO_3 + BaSO_4$$

Đầu tiên điều chế $Ba(BrO_3)_2$ bằng cách trộn lẫn các dung dịch đun sôi chứa 105g $KBrO_3$ *(tinh khiết)* trong 350ml nước và 80g $Ba(CH_3COO)_2.3H_2O$ *(tinh khiết)* trong 1l nước. Sau khi khuấy kỹ

thì để yên, lọc hút lấy kết tủa $Ba(BrO_3)_2$ và rửa nó với nước cất (3-4l) đến khi hết kali axetat (mẫu thử của thành phẩm phải không bị than hóa khi đem nung).

Rót một hỗn hợp gồm 240*ml* nước và 25*ml* H_2SO_4 *(t.k.p.t,* có t.l. riêng 1,84*)* vào một bát sứ nhúng vào đó một đũa khuấy thủy tinh. Cho máy khuấy chạy, rồi cứ sau 10*ph* lại thêm một phần nhỏ $Ba(BrO_3)_2$ (tất cả là 100*g*). Tiếp tục khuấy 3 giờ nữa, vừa đun nhẹ chất lỏng trên nồi cách thủy đến 35–45°. Lọc hút kết tủa $BaSO_4$ qua phễu có đáy kính xốp rồi vừa khuấy và đun nhẹ đến 35–45° vừa thêm vào nước lọc một dung dịch $Ba(OH)_2 . 8H_2O$ *(t.k.p.t,* 16 trong 100*ml).* Thêm ít một, cố gắng nhận ra lúc mà các tinh thể hình kim $Ba(BrO_3)_2$, chứ không phải kết tủa $BaSO_4$, bắt đầu lắng xuống. Làm lạnh dung dịch (400 –350*ml* nước) đến 0°, gạn lấy phần nước ra và cho bay hơi trên chân không đến tinh thể 120–150*ml* trên nồi cách thủy, đun không quá 80°. Làm lạnh dung dịch đến 0°, lọc hút qua phễu lọc thủy tinh xốp và pha loãng đến thể tích 360–380*ml*, tức là tương ứng với hàm lượng 12–14% $HBrO_3$. cho nhanh dung dịch vào ampun và hàn lại.

AXIT CLOHYDRIC

Acidum hydrochloricum	*Hydrochloric acid*	*Chlorwasserstoffsaure*
Acidum muriaticum	*Muriatic acid*	*Salzsaure*

HCl TLPT 36,465

Tính chất

HCl là một chất khí không màu có mùi xốc, t.l. riêng 1,264 ở 17° (so với không khí). T chảy 114,7, T sôi –85,2°. Nhiệt độ tới hạn 51,25°, áp suất tới hạn 86*at*. Tỷ trọng HCl lỏng ở –113° là 1,267, ở –110° là 1,206. ngoài không khí ẩm bốc thành sa mù do tạo ra những hạt nhỏ axit clohydric. Tan rất nhiều trong nước và phát nhiệt. Tan trong rượu, trong benzen (2% ở 18°), trong ete (35% ở 0°). Hằng số phân ly của axit clohydric ở 0° bằng $2,5.10^7$.

Khi đun nóng axit clohydric đặc thì đầu tiên khí hydro clorua bốc lên; còn nếu axit rất loãng thì trước hết hơi nước bốc lên và

nồng độ axit tăng. Trong cả hai trường hợp, khi hàm lượng HCl trong axit đã đạt tới 20,3% (dưới 760*mmHg*) thì thu được một dung dịch có thành phần không đổi, sôi ở 108,6°

Axit clohydric thị trường thường có t.l. riêng 1,19, tương ứng với hàm lượng 37% HCl (*).

Bảng 40 – *Độ tan hydroclorua trong nước.*

t°C	T.tích HCl (khí) trong 1*ml* nước	T.l. riêng của axit	HCl
0	525,2	1,2257	45,148
4	497,7	1,2215	44,361
8	480,3	1,2185	43,828
12	471,3	1,2148	43,277
14	462,4	1,2074	42,829
18	451,2	1,2064	42,344
18,25	450,7	1,2056	42,283
23	435,0	1,2014	41,536

Bảng 41 – *Độ tan hydroclorua trong nước ở 760mmHg*

t°C	Lượng HCl trong 1g nước	t°C	Lượng HCl trong 1g nước	t°C	Lượng HCl trong 1g nước
0	0,825	20	0,721	40	0,633
4	0,804	24	0,700	44	0,618
8	0,783	28	0,682	48	0,603
12	0,762	32	0,665	52	0,589
16	0,742	36	0,649	56	0,575
				60	0,561

(*) Có phương pháp rất đơn giản và dễ nhớ để tính hàm lượng HCl trong axit clohydric theo t.l.riêng: nhân hai con số sau dấu phẩy với hai. Thí dụ: trong axit có t.l.riêng là 1,19 hàm lượng HCl sẽ là 19x2 = 38% trọng lượng, trong axit có t.l.riêng 1,12 hàm lượng HCl sẽ là 12x2 = 24% trọng lượng.

Bảng 42 – *Tỷ trọng các dung dịch rượu hydroclorua*

HCl %	d_4^{25}	HCl %	d_4^{25}
0,00	0,7851	5,22	0,8174
1,27	0,7907	13,77	0,8642

Bảng 43 – *Trọng lượng riêng của axit clohydric có nồng độ khác nhau (ở 15°)*

T.l. riêng	HCl %	HCl trong 100*ml* axit
1,000	0,16	0,16
1,005	1,15	1,2
1,010	2,14	2,2
1,015	3,12	3,2
1,020	4,13	4,2
1,025	5,15	5,3
1,030	6,15	6,3
1,035	7,15	7,4
1,040	8,16	8,5
1,045	9,16	9,6
1,050	10,17	10,7
1,055	11,18	11,0
1,060	12,19	12,9
1,065	13,19	14,0
1,070	14,17	15,2
1,075	15,16	16,3
1,080	16,15	17,4
1,085	17,13	18,6
1,090	18,11	19,7
1,095	19,06	20,9
1,100	20,01	22,0

T.l. riêng	HCl %	HCl trong 100*ml* axit
1,105	20,97	23,2
1,110	21,92	24,3
1,115	22,86	25,5
1,120	23,82	26,7
1,125	24,78	27,9
1,130	25,75	29,1
1,15	26,70	30,2
1,140	27,66	31,5
1,1425	28,14	32,1
1,1450	28,61	32,8
1,150	29,57	34,0
1,152	29,95	34,5
1,155	30,55	35,3
1,160	31,52	36,6
1,163	32,10	37,3
1,165	32,49	37,9
1,170	33,46	39,1
1,171	33,65	39,4
1,175	34,42	40,4
1,180	37,39	41,8
1,185	36,31	43,0
1,190	37,23	44,3
1,195	38,16	45,6
1,200	39,11	46,9

Bảng 44 – *Thành phần các hỗn hợp đẳng phí của $H_2O + HCl$*

Áp suất *mmHg*	T sôi °C	T.l. *riêng*	HCl %	Lượng chất nước cất có chứa 1*mol* HCl (36,457*g*) *g*
800	110,007	1,0955	20,155	–
780	–	–	20,173	180,621
770	–	–	20,197	180,407
760	108,584	1,0959	20,221	180,193
750	–	–	20,245	179,979
740	107,589	1,0962	20,269	179,766
730	–	–	20,293	179,551
700	106,424	1,0966	20,360	–
680	105,564	1,0968	20,413	–
640	103,967	1,0973	20,507	–
600	102,209	1,0980	20,638	–

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 3118–46, axit là một chất lỏng không màu, trong suốt, bốc khói; t.l. riêng của nó phải nằm trong khoảng từ 1,174 – 1,1885; axit phải chứa ít nhất 35,0–38,0% HCl.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm axit clohydric là (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Cặn không bay hơi	0,001	0,002	0,01
Sunfat (SO_4)	0,0002	0,0005	0,002
Axit sunfurơ (SO_3)	0,0006	0,001	0,002
Clo tự do (Cl_2)	0,0002	0,0002	0,001
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0002	0,0005	0,001
Sắt (Fe)	0,00005	0,0001	0,0005
Asen (As)	0,000005	0,00001	0,00002

A. Hydroclorua khí

Điều chế

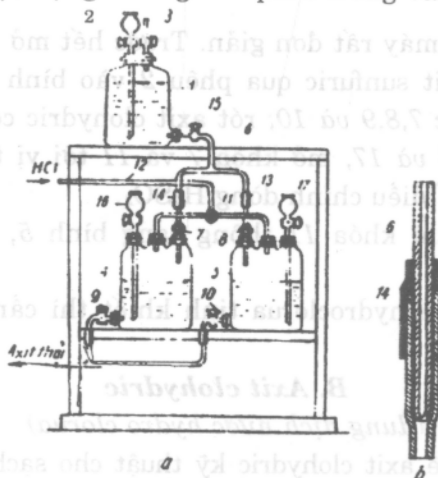
1. Chế hóa 25 phần NaCl trong bình cổ cong với 45 phần H_2SO_4 (t.l. riêng 1,84), pha thêm mười phần nước. Rửa khí bằng cách cho sục qua H_2SO_4 đặc.

2. Lấy một bình hai cổ khá lớn, đổ muối an vào tới 1/3 thể tích bình, rót axit clohydric có t.l. riêng 1,19 vào ngập quá lớp muối 5*cm*, và dùng phễu nhỏ giọt rót H_2SO_4 có trọng lượng riêng 1,84 vào hỗn hợp đó. Cho clohydroclorua thoát ra sục qua H_2SO_4 đặc để làm khô.

Khi dùng axit clohydric kỹ thuật nên thêm vào đó một ít $FeSO_4$ để tránh khả năng giải phóng clo.

Nếu muốn điều chế HCl sạch oxy thì đem đun sôi trước hỗn hợp NaCl và axit clohydric *(tinh khiết,* t.l. riêng 1,12*)* trong 30*ph*, sau đó thổi vào toàn bộ dụng cụ một dòng hydro, rồi hydroclorua, sau đó mới cho H_2SO_4 tác dụng, cho khí thoát ra qua ống chứa sợi hay bột vonfam đun nóng tới 500°, cuối cùng qua khí sục qua bình rửa chứa H_2SO_4 đặc.

3. Trên *h.13* mô tả một máy khí tự động điều chế khí hydroclorua, hoạt động không cần phải trông và tủ hút.



Hình 13. Máy khí tự động điều chế HCl (theo Giurvôp).

a. Bộ máy. *b*. Chi tiết ở chỗ nối ống của máy khí tự động điều chế HCl. *1*. Bình chứa H_2SO_4 *kỹ thuật*; *2,16,17*. Các phễu: *4,5*. Các bình ba cổ; *6*. Ống ba nhánh; *3,7,8,9,10,11,15*. Các khóa vặn; *12* Ống dẫn khí; *13,14*. Chỗ nối ống.

Nạp H_2SO_4 (*k.thuật*, t.l. riêng 1,84) vào bình *1* dung tích 10–15*l* có lắp phễu *2* và khóa *3* (để thông với khí quyển bên ngoài). Lấy hai bình ba cổ *4* và *5* làm những bộ phận phát khí HCl, rót vào đó axit clohydric kỹ thuật có t.l. riêng 1,19. các bình phát khí tự động luân phiên nhau; qua ống ba nhánh *6* và các khóa vặn *7, 8* có thể hướng H_2SO_4 chảy vào một trong hai bình đó. Axit phải được tháo ra qua cái khóa *9* và *10*.

Hydro clorua thoát ra sẽ đi qua khóa *11* vào ống dẫn khí *12* và sau đó vào các bình làm khô chứa H_2SO_4 đặc.

Để tăng thời hạn sử dụng máy cần tráng parafin vào các nút ở miệng cổ các hình *1,4* và *5*. Nếu dùng một chi tiết đặc biệt mô tả trên *h.13, b* lắp vào chỗ ống nối *14*, vì tại đó cao su dễ bị phá hủy nhất. Các đầu nút của ống ba nhánh *6* hơi vuốt nhỏ lại, đầu trên của khóa *7* (và 8) giãn rộng ra một chút. Cắm đầu ống ba nhánh *6* vào chỗ giãn rộng đó sâu tới 80–120*mm*. Bên ngoài chỗ nối sẽ tạo ra một lớp đệm không khí ngăn cản H_2SO_4 tiếp xúc với cao su.

Việc sử dụng máy rất đơn giản. Trước hết mở khóa *3* và đóng khóa *15*, rót axit sunfuric qua phêu *2* vào bình *1* cho gần đến miệng. Đóng các *7,8,9 và 10;* rót axit clohydric có t.l. riêng 1,19 qua các phễu *16 và 17*, mở khóa *7* và *11* tới vị trí cần thiết và dùng khóa *15* để điều chỉnh dòng H_2SO_4.

Tới lúc cần thì khóa *11* thông sang bình *5*, rồi mở khóa *9* tháo axit thải ra.

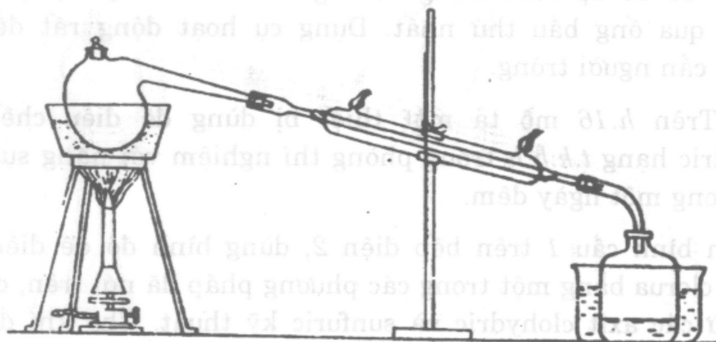
Muốn điều chế hydroclorua tinh khiết thì cần đi từ các axit hạng thuốc thử.

B. Axit clohydric

(dung dịch nước hydro clorua)

1. Để tinh chế axit clohydric kỹ thuật cho sạch tất cả các tạp chất trừ As, thì đem chưng cất nó trong dụng cụ mô tả trên *h.14*.

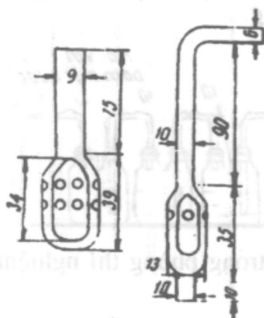
Đổ nước cất vào trong bình được làm lạnh (bình thu). Khi đun axit lên thì trước tiên khí HCl thoát ra tan vào trong nước, rồi bắt đầu đến một hydrat chứa 20% HCl được cất ra và ngưng lại (vào bình thu). Khi trong bình cô cong còn lại 10% lượng axit lấy vào thì ngừng chưng. Nút của bình thu phải có lỗ hở để thoát không khí.



Hình 14. Dụng cụ để chưng cất axit clohydric.

Có thể loại tạp chất As hoàn toàn khỏi khí HCl bằng cách cho khí này sục qua dung dịch $SnCl_2$ đặc.

2. Để điều chế axit clohydric hạng *t.k.p.t* cũng có thể dùng một dụng cụ đơn giản, tự động. Bỏ NaCl vào bình Uyêcxơ cắm vào bình một phễu hình cầu chứa H_2SO_4 đặc. Đầu dưới phễu nối với ống bầu đặc biệt vẽ trên *h.15*.



Hình 15. Những ống bầu tự động dùng cho máy điều chế HCl theo Xcnut.

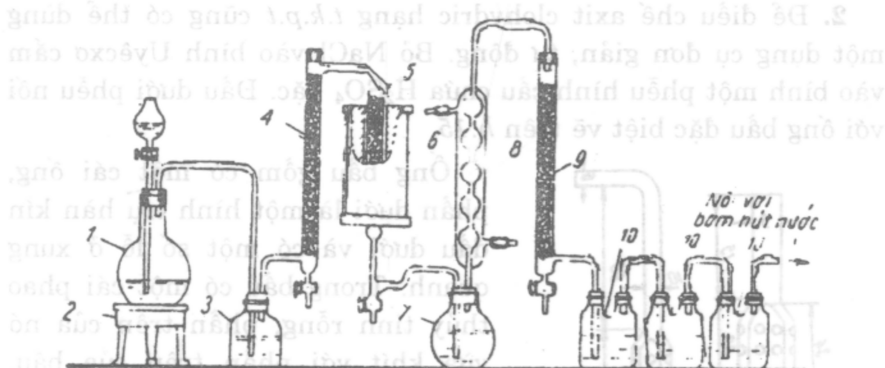
Ống bầu gồm có một cái ống, phần dưới là một hình trụ hàn kín đầu dưới và có một số lỗ ở xung quanh. Trong bầu có một cái phao thủy tinh rỗng, phần trên của nó vừa khít với phần trên của bầu. Khi rót H_2SO_4 qua phễu vào bình, hydro clorua thoát ra và làm tăng áp suất, khi đó phao nổi lên khít chặt vào phần trên của bầu và axit không qua được nữa.

Nối ống dẫn khí của bình Uyêcxơ với một ống thủy tinh mà phần dưới cũng có một ống tự động tương tự nhưng không hàn ở đầu dưới. Khi hydro clorua tiếp xúc với nước, trong hệ sẽ tạo ra chân không và phao sẽ nút ống lại, ngăn không cho chất lỏng tràn sang bình phản ứng.

Lúc đó do áp suất trong bình giảm đi nên H_2SO_4 lại chảy xuống qua ống bầu thứ nhất. Dụng cụ hoạt động rất đều và không cần người trông.

3. Trên *h.16* mô tả một thiệt bị dùng để điều chế axit clohydric hạng *t.k.h.h* trong phòng thí nghiệm với năng suất 3–5*kg* trong một ngày đêm.

Đun bình cầu *1* trên bếp điện *2*, dùng bình đó để điều chế hydro clorua bằng một trong các phương pháp đã nói trên, chẳng hạn từ các axit clohydric và sunfuric kỹ thuật. Cho khí đi qua bình rửa *3* chứa axit clohydric *(tinh khiết,* t.l. riêng 1,19*)* rồi qua cột *4* cao 90*cm* và có đường kính 3,5*cm*, chứa 50*g* than hoạt tính, qua ống sứ chứa 100*g* than hoạt tính được đun trong lò điện *6* tới 250–300°.



Hình 16. Sơ đồ thiết bị dùng để điều chế HCl trong phòng thí nghiệm theo Polianxki.

1. Bình cầu đáy tròn; 2. Bếp điện; 3. Bình rửa; 4,9. Các cột chứa than hoạt tính; 5. Ống sứ; 6 .Lò điện; 7. Bình cầu chứa axit clohydric; 8. Ống sinh hàn ngược; 10. Các bình hấp thụ.

Khí được tinh chế hoàn toàn không còn lẫn Fe và As, nhưng còn chứa một ít H_2SO_4. Để loại bỏ chất này, cho khí qua bình cầu *7* dung tích *5l* chứa *3l* axit clohydric (*t.k.h.h*, t.l. riêng 1,19) và 50*g* than hoạt tính. Để ngăn cản các tia nước kéo theo thì dùng ống sinh hàn ngược *8* và cột *9* chứa than hoạt tính (tương tự cột 4). Cuối cùng cho khí đi vào một dãy các bình hấp thụ chứa nước cất. Để không tạo ra một áp suất trong dụng cụ đem nối ống thoát khí với một bơm hút bằng nước cho chảy nhẹ. Thiết bị có thể chạy tốt không bị hỏng trong vòng vài tháng mà không cần thay than. Axit thu được luôn luôn ứng với hạng *t.k.h.h*.

AXIT CLORIC

Acidum chloricum *Chloric acid* *Chlosaure*

$HClO_3$ TLPT 84,465

Tính chất

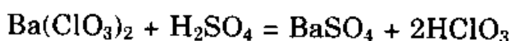
Người ta chưa biết axit dưới dạng tinh khiết. Có thể cô dung dịch nước trong chân không ở 14,2° tới t.l. riêng 1,282 (ứng với công thức $HClO_3 . 7H_2O$ chứa với 40,1% $HClO_3$). Khi làm bay hơi tiếp trên chân không tạo ra $HClO_4$. Khi đạt tới nồng độ $HClO_3$ 51,8% (ứng với hydrat $HClO_3 . 4,5H_2O$) thì đột nhiên khí bắt đầu thoát ra mạnh.

Những dung dịch nước của axit khá bền với ánh sáng, nhưng bị phân hủy khi đun quá 40°, ở –20° các dung dịch $HClO_3$ có nồng độ khác nhau sẽ đặc sệt lại, nhưng không tách ra nước đá mà cũng không đông đặc. Axit có màu hơi vàng, khi loãng thì không có màu, mùi của axit đặc, nhất là khi đun nóng, rất xốc giống như HNO_3. Khi lạnh, axit loãng không có mùi. $HClO_3$ mạnh như HCl và HNO_3.

Bảng 45 – *Trọng lượng riêng các dung dịch nước $HClO_3$ (ở 18°C)*

$HClO_3$ %	T.l. riêng	$HClO_3$ %	T.l. riêng	$HClO_3$ %	T.l. riêng
2	1,0103	10	1,0594	18	1,1130
4	1,0222	12	1,0723	20	1,1237
6	1,0344	14	1,0856	22	1,1419
8	1,0468	16	1,0991	24	1,1568

Điều chế



$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HClO_3$$

Thêm gần 30*ml* H_2SO_4 có t.l riêng 1,31 vào dung dịch chứa 40*g* $Ba(ClO_3)_2$ trong 100*ml* nước nóng, để kết tủa hoàn toàn Ba^{2+}. Kiểm tra xem có còn Ba^{2+} và SO_4^{2-} trong mẫu thử nước lọc hay không (chỉ cho phép lẫn những vết rất nhỏ SO_4^{2-}) lọc và làm bay hơi dung dịch trong chân không đến t.l. riêng 1,12. Lượng thu được là 95*g* $HClO_3$ 20%.

AXIT CLOROAURIC

Aurum chloratum acidum | *Chlorauric acid* | *Goldchlorwasserstoffsaure*

$HAuCl_4.4H_2O$ TLPT 411,9

Tính chất

$HAuCl_4.4H_2O$ là những tinh thể màu vàng da cam, hết sức háo ẩm, t.l. riêng 2,44; Thoát chảy 196°. Dễ tan trong nước và rượu.

Bảng 46 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $HAuCl_4$ (qui ra $AuCl_3$)*

$AuCl_3$ %	d_4^{15}	$AuCl_3$ %	d_4^{15}
1	1,0060	6	1,0434
2	1,0132	8	1,0591
4	1,0281	10	1,0750

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BHC 2129–50, thành phẩm tinh khiết ít nhất phải chứa 47,85% Au, 33,8–35,1% Cl, nhiều nhất là 0,4% (trọng lượng tổng cộng) các kim loại kiềm, kiềm thổ và kiềm loại nặng.

Phải tiến hành kết tinh độ tan của thành phẩm *trong hỗn hợp rượu ete*. Muốn vậy, đem trộn 0,5*g* thành phẩm vào 15*ml* hỗn hợp rượu ete (1:1 theo thể tích); nó phải hòa tan hoàn toàn (hơi vẩn đục thì được).

Điều chế

Để điều chế thành phẩm có độ tinh khiết thuốc thử người ta dùng phương pháp sau đây: Hòa tan (*trong tủ hút*) 9,6*g* vàng lá ("vàng ngân hàng") vào một hỗn hợp 32*ml* axit clohydric (*t.k.h.h,* t.l. riêng 1,19); 6,5*ml* HNO_3 (*t.k.h.h,* t.l. riêng 1,4) và 32*ml* nước. Làm bay hơi dung dịch đến độ đặc như sirô, thêm từ từ đến ba giọt axit clohydric và làm bay tiếp. Lại nhỏ axit và làm bay hơi từ ba đến bốn lần nữa; lần làm bay hơi cuối cùng tiến hành với một dòng khí clo từ từ qua chất lỏng đến bắt đầu kết tinh rồi vừa để nguội vừa sấy liên tục. Làm khô bọt $HAuCl_4.4H_2O$ trong bình hút ẩm chứa H_2SO_4 đặc. Thu được 19*g*.

AXT CLOROPLATINIC (IV)

Chlorplatinic acid *Platinchlorwasserstoffsaure*



$H_2PtCl_6.6H_2O$ TLPT 518,08

Tính chất

$H_2PtCl_6.6H_2O$ là những tinh thể màu đỏ da cam, Thoát chảy 60°, tỷ trọng 2,43, chảy rữa ngoài không khí ẩm. Thành phẩm dễ tan trong nước, rượu và ete; khi làm khô trên H_2SO_4 ngay cả ở nhiệt độ phòng cũng đã mất một phần nước kết tinh.

Bảng 47 – *Tỷ trọng các dung dịch nước H_2PtCl_6 (quy ra $PtCl_4$)*

$PtCl_4$ %	d_4^{20}	$PtCl_4$ %	d_4^{20}	$PtCl_4$ %	d_4^{20}
1	1,009	18	1,188	35	1,450
2	1,018	19	1,201	36	1,469
3	1,027	20	1,214	37	1,488
4	1,036	21	1,227	38	1,505
5	1,046	22	1,242	39	1,523
6	1,056	23	1,256	40	1,546
7	1,066	24	1,270	41	1,568
8	1,076	25	1,285	42	1,591
9	1,086	26	1,300	43	1,615
10	1,097	27	1,315	44	1,641
11	1,108	28	1,330	45	1,666
12	1,119	29	1,346	46	1,686
13	1,130	30	1,362	47	1,712
14	1,141	31	1,378	48	1,736
15	1,153	32	1,395	49	1,760
16	1,165	33	1,413	50	1,785
17	1,176	34	1,431		

Ở 110° cũng đã phân hủy một phần thành Cl_2, H_2O và $PtCl_2$. Ở 150° bắt đầu tạo ra platin kim loại. Khi nung sẽ tạo ra platin bọt.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

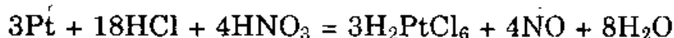
Theo ĐKTTT BHC 2326–50, thành phẩm phải chứa ít nhất 37–38% Phân tích và nhiều nhất 0,25% các kim loại khác tan được trong HNO_3. ngoài ra còn phải kiểm tra thành phẩm như sau:

1. *Độ tan trong nước.* 1g thành phẩm phải hòa tan hoàn toàn trong 10*ml* nước cất (chỉ hơi đục cũng được).

2. *Axit nitric.* Nhỏ lên mặt kính một giọt dung dịch chứa 10% thành phẩm và nhỏ bên cạnh đó một giọt dung dịch diphenylamin trong H_2SO_4.

Tại chỗ tiếp xúc của các dung dịch phải không có màu xanh xuất hiện.

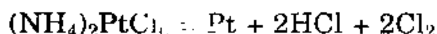
Điều chế



$$3Pt + 18HCl + 4HNO_3 = 3H_2PtCl_6 + 4NO + 8H_2O$$

Hòa tan Phân tích kim loại trong một hỗn hợp gồm ba t.tích HCl (*tinh khiết,* t.l. riêng 1,19) và một t.tích HNO_3 (*tinh khiết,* t.l. riêng 1,4) đun nóng trên nồi cách thủy đặt trong tủ hút để làm bay hơi dung dịch thu được, thêm nước và axit clohydric liên tiếp nhau, cho tới độ đặc như sirô. Để nguội dung dịch, thêm một nửa thể tích rượu và rót dung dịch bão hòa NH_4Cl $(NH_4)_2PtCl_6$ ngừng thoát ra nữa.

Lọc kết tủa rửa bằng dung dịch 30% NH_4Cl, ép lại và sau khi sấy ở 100–110° thì đem nung trong lò mufơ ở 800°:



$$(NH_4)_2PtCl_6 = Pt + 2HCl + 2Cl_2$$

Platin bọt tinh khiết thu được như vậy lại cho hòa tan trong hỗn hợp HCl (*t.k.h.h,* hay t.l. riêng 1,19) và HNO_3 (*t.k.h.h.* t.l. riêng 1,4) lọc lấy dung dịch và làm bay hơi đến khi thu được thành phẩm tinh thể (lúc ngừng cô cần bão hòa dung dịch bằng clo). Thỉnh thoảng lấy mẫu dung dịch cho vào ống nghiệm và nhúng vào nước lạnh: nếu khi đó dung dịch kết tinh thì ngừng cô dung dịch và để nó nguội đến nhiệt độ phòng, vừa dùng đũa thủy tinh khuấy liên tục.

Thành phẩm thu được có dạng một khối tinh thể.

AXIT CLOROSUNFONIC

Chlorsulfonic acid *Chlorsulfonsaure* *Monochlorschwefelsaure*

HSO_3Cl TLPT 116,531

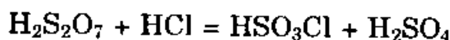
Tính chất

HSO_3Cl là một chất lỏng không màu, bốc khói ngoài không khí, mùi rất hăng, có t.l. riêng 1,79 sôi ở 155–156°. Phản ứng với nước rất mạnh tạo ra H_2SO_4 và HCl

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BĐD 385–41, không tiêu chuẩn hóa hàm lượng axit clorosunfonic, nhưng có ghi trên nhãn hiệu. Tổng lượng các chất tự do $SO_3 + HCl + H_2SO_4$ không thể vượt quá 4%. Phải tiến hành kiểm tra các clorua lưu huỳnh và anhydric sunfurơ trong thành phẩm.

Điều chế



$$H_2S_2O_7 + HCl = HSO_3Cl + H_2SO_4$$

Lắp bình cổ cong vào một bình thu được ướp thật lạnh (*trong tủ hút!*), nạp axit sunfuric bốc khói loại thị trường (oleum) chứa 38–42% SO_3 vào bình cổ cong và cho HCl khô sục qua đến bão hòa hoàn toàn. Chưng cất axit clorosunfonic vừa tạo ra, khi đó chất nước cất được thường có màu vàng nhạt, người ta đem tinh chế bằng cách chưng cất trong dụng cụ nhám(*) khi đó gần như toàn bộ axit thu được ở nhiệt độ 148–156° hiệu suất gần như lý thuyết.

Khi chưng cất nhất thiết phải *thận trọng hết sức, dùng kính bảo vệ mắt còn tay thì đeo găng.*

AXIT FLOHYDRIC

Acidum hydro fluoricum	*Hydro fluoric acid*	*Fluorwasserstoffsaure Flussaure*

HF TLPT 20,01

(*) Khi không có dụng cụ nhám có thể tiến hành chưng cất HSO3Cl một cách trực tiếp: ống thoát khí bình cầu vào sâu trong ống nối của ống sinh hàn, còn nhiệt kế thì treo trong cổ bình cầu. Phủ miếng amiăng lên miệng bình cầu.

Tính chất

Hydro florua là một chất lỏng không màu dễ linh động rất hóa ẩm, t.l. riêng 0,9879 ở 12,8°. T sôi −19,54°, T chảy −92,3°. Bốc khói ngoài không khí. Vì có điểm sôi thấp nên nếu dựng HF trong những chai platin đậy nút xoắn ốc tráng parafin thì sẽ nổ.

Hơi HF *ăn da rất mạnh và độc*, gây đau nhức dưới móng tay. Ngay cả axit loãng cũng ăn loét da. Khi bị HF khan rơi vào tay cần *tức khắc* nhúng chỗ bị bỏng vào dung dịch NH_4OH 3% hoặc dung dịch $(NH_4)_2CO_3$ 10% một lúc. Khi làm việc với HF tốt hơn hết nên dùng găng cao su.

Dung dịch nước của HF vẫn chưa đông đặc ở −30°; khi lẫn một ít HF, điểm đông đặc của nước cũng sẽ giảm đi nhiều. HF là một axit yếu. Hằng số phân ky nhiệt động của HF $Ka = 7,2.10^{-4}$. Khi chưng cất axit loãng, độ đặc của nó tăng dần cho đến khi tại 120° thì thu được một hydrat có t.l. riêng 1,15 ứng hàm lượng 35,37% HF.

Để đựng dung dịch của axit, người ta dùng những bình bằng platin, cao su, ebonit, parafin hay thủy tinh tráng parafin ít có hiệu quả.

Bảng 48 – *Trọng lượng riêng của dung dịch nước HF (ở 20°)*

HF %	T.l. riêng	HF %	T.l. riêng	HF %	T.l. riêng
2	1,005	18	1,064	34	1,114
4	1,012	20	1,070	36	1,118
6	1,021	22	1,077	38	1,123
8	1,028	24	1,084	40	1,128
10	1,036	26	1,090	42	1,134
12	1,043	28	1,096	44	1,139
14	1,050	30	1,102	46	1,144
16	1,057	32	1,107	48	1,150
				50	1,155

Nên đựng HF khan trong các bình bạc, làm lạnh trong nước đá. Thành phẩm vẫn không lẫn Ag^+ ngay cả khi để lâu.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BHC 289–47, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 40% HF, thành phẩm hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất 35%. Phải tiến hành kiểm tra axit sunfurơ trong thành phẩm (axit clohydric loãng phải không làm mất màu một giọt dung dịch I_2 0,1*N*).

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm axit clohydric như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Bã không bay hơi dưới dạng sunfat	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,005	0,01
Sunfat (SO_4)	0,005	0,02
Axit flosilic (H_2SiF_6)	0,25	1,0
Kim loại nặng (qui ra Pb)	0,001	0,001
Sắt (Fe)	0,0005	0,001

Điều chế

1. Để điều chế hydro florua khan, người ta dùng bình cổ cong có chứa KHF_2 khan bằng đồng hay platin đặt trên ngọn lửa trực tiếp và thu chất chưng ra vào một bình thu bằng đồng nhúng trong nước đá, lắp vào miệng bình thu một ống thoát khí nạp đầy canxi clorua. Loại bỏ 10–20*ml* chất chưng ra đầu tiên, phần còn lại được đem chưng cất một lần nữa trên nồi cách thủy đun tới 35–39°.

2. Để điều chế hydroflorua khan còn có thể đi từ amoni florua.

Sấy khô muối NH_4F ở 100–110°, nạp muối khô vào bình cổ cong hoặc bình cầu bằng đồng, rồi chế hóa với hydroclorua khan, thu lấy phần ngưng vào bình đã thu được làm lạnh xuống –50°.

Hydroflorua thu được chỉ chứa 0,10–0,12% nước và một lượng tạp chất HCl không đáng kể. Sau khi chưng cất, thành phẩm không còn phản ứng đối với Cl.

3. Phương pháp có hiệu quả để làm khan HF là chưng cất thành phẩm ở 25–30° khi dùng dụng cụ bằng polyetylen với cột cất bằng ống đồng đường kính 8*mm*, dài 1*m*. Ô đệm là những vòng bằng đồng đường kính 1*mm*, dài 2*mm*. Phải thổi trước khi nitơ khô qua thiết bị khoảng 30*ph*.

HF thu được chứa cả thảy 0,02% nước.

4. Để điều chế dung dịch nước của axit hạng *tinh khiết* đem đun bình cổ cong bằng platin hay chì (chì không được hàn với thiếc) chứa một phần bột fluorin không lẫn SiO_2, hai phần H_2SO_4 đặc và thu hydroflorua thoát ra vào nước đựng trong bình platin hay chì, làm lạnh bằng nước đá. Để tránh tạo ra một khối dính chặt vào bình cổ cong thì nên trộn trước fluorin với một phần thạch cao tương đương rồi sau đó mới cho tác dụng với axit sunfuric. Đầu ống hình cổ cong chỉ hơi tiếp xúc với nước của bình thu; nhưng tốt nhất nên đặt chén platin đựng nước vào một bình thu miệng rộng, tại đó HF chuyển sang sẽ nhanh hòa tan.

Có thể dùng cryolit (Na_3AlF_6) thay cho fluorin. Trong trường hợp đó cứ một phần cryolit thì lấy 2,5 phần H_2SO_4.

5. Để điều chế axit clohydric tinh khiết đi từ HF kỹ thuật bốc khói 70–75%, đem nạp axit này vào bình cổ cong bằng chì, nối với ống sinh hàn bằng bạc, pha loãng với một lượng nước ít gấp đôi và thêm 12% thiếc hạt theo trọng lượng. Sang ngày sau từ từ chưng cất dung dịch HF vào bình thu bằng chì.

Chuyển chất lỏng thu được sang bình cổ cong bằng chì và thêm dung dịch $KMnO_4$ vào đến khi xuất hiện màu đỏ bền. Để hỗn hợp một đêm và lại đem chưng cất, loại bỏ 100–150*ml* đầu. Bằng cách đó, cứ 2,1*kg* axit kỹ thuật sẽ thu được 2,4*g* axit clohydric 40%.

AXIT FLOSILIC

Acidum hydrosilicio-fluoricum	*Fluorsilicic acid*	*Fluorkieselwasserstoff saure*
	Hydrofluor-silicicic acid	*Silicofluoric acid*

H_2SiF_6 TLPT 144,11

Tính chất

Người ta không biết được axit khan; các dung dịch nước không màu và có phản ứng axit mạnh. Có thể bảo quan các dung dịch loãng trong những bình thủy tinh; tốt hơn hết bên trong những bình đó nên tráng parafin.

Trong quá trình làm bay hơi những dung dịch nước, sau khi đạt tới nồng độ 13,3% H_2SiF_6, trong các dung dịch lượng SiF_4 sẽ hao hụt nhiều hơn lượng HF và như vậy lượng dung dịch sẽ giàu thêm HF.

Bảng 49 – *Tỷ trọng các dung dịch nước* H_2SiF_6

H_2SiF_6 %	$d_4^{17,5}$	H_2SiF_6 %	$d_4^{17,5}$	H_2SiF_6 %	$d_4^{17,5}$
1	1,007	10	1,082	20	1,173
2	1,015	12	1,100	24	1,212
4	1,031	14	1,117	28	1,252
6	1,048	16	1,136	32	1,293
8	1,065	18	1,154	34	1,314

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BHC 227–52, thành phẩm hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất 27,5% H_2SiF_6.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm H_2SiF_6 như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Bã không bay hơi	0,04	0,08
axit clohydric (HF)	0,3	0,5
Sunfat (SO_4)	0,005	0,025
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001	0,004

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta dùng phương pháp sau đây:



$$SiO_2 + 6HF = H_2SiF_6 + 2H_2O$$

Lấy một bình đựng dung tích 2*l*, bằng ebonit hay chất dẻo vinyl, đổ vào đó 1*kg* axit clohydric tinh khiết 40% *(trong tủ hút)* và vừa khuấy ở nhiệt độ không quá 35° vừa thêm từng lượng nhỏ cho hết 300*g* axit silisic tinh khiết chứa 70% SiO_2 (105% theo lý thuyết). Quá trình được kết thúc khi axit silicic không hòa tan nữa. Lọc dung dịch qua giấy lọc đặt trên phễu platin hay ebonit. Pha loãng nước lọc đến t.l. riêng 1,25–1,27 và rót vào những lọ tráng parafin. Hiệu suất tính theo SiO_2 là 90,0%; theo HF là 78%.

AXIT HYPOCLORƠ

Acidum hypochlorosum	*Hypochlorous acid*	*Unterchlorige Saure*

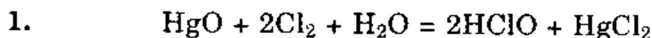
HClO TLPT 52,465

Tính chất

Người ta chưa biết axit dạng tinh khiết. Dung dịch đặc của axit trong nước có màu vàng, loãng thì không màu. Chất lỏng có mùi rất hăng giống như mùi anhydrit (Cl_2O). Bị phân hủy chậm trong tối, và càng nhanh nêu dung dịch càng đặc và nhiệt độ càng cao. Để phơi ngoài ánh sáng mặt trời sự phân hủy sẽ nhanh (trong vài giây như một số tác giả đã cho biết). Các dung dịch loãng tương đối bền.

HClO thuộc loại axit yếu; hằng số phân ly của HClO là $3,16.10^{-8}$ ở 20°.

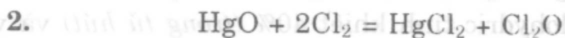
Điều chế

1. 

$$HgO + 2Cl_2 + H_2O = 2HClO + HgCl_2$$

Bỏ 100*g* HgO vào bình cầu, dung tích 500*ml*, chứa 100*ml* nước ướp lạnh trong nước đá rồi bão hòa clo *(trong tủ hút)* bằng cách cho khí đi qua ống nhúng gần sát đi qua tới đáy. Chỉ được lắc hỗn hợp trước khi kết thúc phản ứng và khi HgO vừa biến hết thì coi như phản ứng xong. Chưng cất dung dịch nước HClO thu được ra khỏi dung dịch $HgCl_2$ trong chân không ở 35–40°, tránh

không để ánh sáng mặt trời trực tiếp chiếu vào. Cho dòng CO_2 sục vào chất lỏng chưng được để đuổi clo hòa tan.

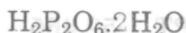

2. $HgO + 2Cl_2 = HgCl_2 + Cl_2O$


$Cl_2O + H_2O = 2HClO$

Cho clo sục qua huyền phù HgO trong CCl_4 đến khi biến hết HgO. Khi tiếp xúc với nước, dung dịch thu được chứa Cl_2O trong CCl_4 sẽ tạo ra HClO tinh khiết có nồng độ cao (trên 50%) rất bền, thực tế không lẫn Hg^{2+}, Cl_2 và Cl^-.

AXIT HYPOPHOTPHORIC

Acidum hypophosphoricum	*Hypophosphoric acid*	*Unterphosphorsaure*


$H_2P_2O_6.2H_2O$ TLPT 198,14

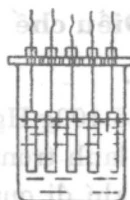
Tính chất

$H_2P_2O_6.2H_2O$ là những tinh thể hình thoi không màu, chảy rữa ngoài không khí và nóng chảy ở 55°. Axit khan, thu được khi làm khan tinh thể ngậm nước bằng P_2O_5 trong chân không có Thoát chảy là 70°. Trong quá trình bảo quản sẽ dần dần bị oxy hóa. Các dung dịch nước bị phân hủy chậm.

Đem đun sôi với H_2SO_4 loãng sẽ bị phân hủy nhanh hơn, axit hypophotphoric là axit trung bình; các hằng số phân ly của nó: $K_1 = 6{,}4.10^{-3}$; $K_2 = 1{,}55.10^{-3}$; $K_3 = 5{,}4.10^{-8}$; $K_4 = 9{,}4.10^{-11}$.

Điều chế

Phải cẩn thận! Mọi thao tác đều phải tuân theo những qui tắc như khi làm việc với photpho vàng.


Hình 17. Sơ đồ dụng cụ điều chế axit hypophotphoric.

1. Dùng kim dài khoan dọc những thanh photpho dài 5–6*cm* ngâm dưới nước; nếu ngâm photpho một thời gian trong nước ấm (40°) thì khoan sẽ dễ dàng. Xuyên qua lỗ khoan một sợi dây, thắt nút một đầu dây lại để khỏi tuột, rồi

chuyển nhanh thanh photpho vào một cốc lớn chứa một lít CH_3COONa 25% *(tinh khiết)*. Lấy một bản sứ có nhiều lỗ đậy vào cốc *(h.17)*, luồn đầu dây còn lại qua lỗ sứ rồi xuyên qua các nút nhỏ để xê dịch lên xuống được. Treo đến 20 thanh như vậy, đậy những lỗ sứ còn lại, chỉ để từ 10–15 lỗ hở cho thoát không khí. Phải rút ngắn dâylại sao cho các thanh photpho nhô lên khỏi mặt chất lỏng 1*cm*, đặt dụng cụ vào chỗ lạnh. Khi toàn bộ photpho ở phần trên mặt chất lỏng đã bị oxy hóa và đáy cốc phủ một lớp muối thì chuyển bản sứ cùng với những thanh photpho sang một cốc khác cũng chứa 1*l* dung dịch CH_3COONa 25%; đồng thời rút ngắn dây lại để các thanh photpho nhô lên khỏi mặt chất lỏng 1*cm*. Tốc độ oxy hóa sẽ càng lớn nếu càng nhiều thanh photpho bị oxy hóa đồng thời đặt dụng cụ vào chỗ lạnh để tránh tự động bốc cháy. Hơi trắng dày đặc choán đầy cốc lúc đầu tiên sẽ ngăn cản sự bốc cháy.

Để tách $H_4P_2O_6$ thêm từng giọt dung dịch bão hòa natri axetat vào hỗn hợp các axit thô vừa thu được, cho đến khi muối axit ($Na_2H_2P_2O_6$) ngưng kết tủa, tinh chế đó bằng cách kết tinh lại (1 phần muối tan trong 45 phần nước lạnh và 5 phần nước nóng). Hòa tan muối đã tinh chế và thêm chì axetat vào dung dịch: $Pb_2P_2O_6$ sẽ tức khắc lắng xuống, rửa nó với nước.

Kết tủa trắng vừa thu được sau khi rửa đem khuấy cho vẩn lên trong nước, rồi vừa khuấy vừa cho hydro sunfua sục vào huyền phù, nhưng không đến bão hòa hoàn toàn, nghĩa là cuối cùng phải không có mùi H_2S, sau đó đem lọc huyền phù. Dung dịch $H_4P_2O_6$ thu được sẽ không có màu, có để đun sôi mà không bị phân hủy. Nhưng muốn làm bay hơi axit đến độ đặc như sirô thì không nên nâng nhiệt độ lên 30°; tốt hơn hết là vừa dùng $CaCl_2$ để hút nước trong chân không.

2. Vừa khuấy vừa thêm 7*g* bột photpho đỏ vào dung dịch chứa 5*g* $KMnO_4$ và 8*g* NaOH trong 200*ml* nước; đun nhẹ hỗn hợp, màu tím của dung dịch sẽ chuyển sang xanh lục. Đun nóng hỗn hợp đến mất màu pemanganat hoàn toàn, lọc và rửa kết tủa với

nước. Axit hóa mạnh nước lọc bằng CH_3COOH, đun nóng và thêm vào khoảng 4*g* $BaCl_2.2H_2O$ vào dung dịch nóng để kết tủa hoàn toàn bari hypophotphat. Lọc lấy kết tủa rửa với CH_3COOH loãng và phân hủy bằng H_2SO_4 2*N* tính toán sao cho không dư H_2SO_4, lọc hỗn hợp để loại bỏ $BaSO_4$, rửa kết tủa và cô nước lọc như đã mô tả ở trên.

AXIT HYPOPHOTPHORƠ

Acidum hypophosphorosum	*Hypophosphorous acid*	*Hypophosphorige Saure Unterphosphorige Saure*

H_3PO_2 hay $H_2PO(OH)$ TLPT 66,00

Tính chất

H_3PO_2 là một khối tinh thể không màu, có Thoát chảy 17,4° và t.l. riêng 1,49, hòa tan vô hạn trong nước. Dễ cháy rữa ngoài không khí thành một chất lỏng thể sirô có phản ứng axit. Là một tinh chất khử mạnh.

Khi đun nóng sẽ phân hủy, đồng thời sự phân hủy đi theo hai giai đoạn:

Ở 130–140° theo phản ứng $3H_3PO_2 = 2H_3PO_3 + PH_3$

Ở 160–170° theo phản ứng $4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3$

H_3PO_2 là một axit có chức, mạnh vừa ($K = 9.10^{-2}$). Các muối của nó gọi là hypophotphit.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo các điều kiện tạm thời của VTT, dung dịch nước của thành phẩm hạng tinh khiết phải chứa ít nhất 50% H_3PO_4 và nhiều nhất 1,5% H_3PO_3 0,1% H_2SO_4, 0,5% Ba.

Để xác định hàm lượng As và giá trị của thành phẩm trong phân tích thì tiến hành kiểm tra như sau: lấy ba ống nghiệm bỏ vào mỗi ống 2*g* thành phẩm, rồi thêm: vào ống thứ nhất 0,01*mg* As_2O_3 và 3*ml* axit clohydric (*t.k.h.h*, t.l. riêng 1,19); vào ống thứ hai 0,5*ml* nước và 3*ml* axit clohydric (*t.k.h.h*, t.l. riêng 1,19); vào ống thứ ba 3,5*ml* nước.

Đun nóng các ống nghiệm chứa các dung dịch trong 10*ph* trong một cốc nước sôi, sau đó để yên 50*ph* ở nhiệt độ phòng. Dung dịch ở trong ống thứ nhất phải có màu hơi nâu. Màu của hai ống còn lại phải như nhau và yếu hơn màu của dung dịch trong ống thứ nhất.

Điều chế

1. Thành phẩm có độ tinh khiết thuốc thử được điều chế như sau:

Các chế hóa với photpho vàng phải tiến hành trong tủ hút và tuân theo mọi biện pháp bảo hiểm!

Đun nóng bát sứ chứa dung dịch gồm 300g $Ba(OH)_2$ (*tinh khiết*) trong 1*l* nước đến 70°, thêm dần vào đó 100*g* photpho vàng (*cẩn thận!*). đun nóng hỗn hợp cho đến khi hòa tan photpho và hoàn toàn không còn hydrophotphua. Một chất dễ tự bốc cháy, thoát ra nữa. Lọc dung dịch, cho sục CO_2 vào để loại bỏ lượng $Ba(OH)_2$ còn dư, lại lọc và làm bay hơi nước lọc cho đến khi kết tinh bari hypophotphit.'

Hòa tan 285*g* (1*mol*) bari hypophotphit trong 5*l* nước và thêm H_2SO_4 25% (*tinh khiết*) cho đến khi kết tủa hoàn toàn ion Ba^{2+}, như vậy phải cần đến 400*g* axit.

Để yên dung dịch trong vòng một ngày đêm để hoàn thiện kết tủa $BaSO_4$, sau đó hút chất lỏng ra bằng xiphông và làm bay hơi trong bát sứ đến ¼ thể tích. Rồi tiếp tục làm bay hơi trong bát platin, vừa dùng nhiệt để khuấy cho đến khi nhiệt độ đạt tới 105° (bầu nhiệt kế phải hoàn toàn nhúng trong chất lỏng nhưng không chạm đáy). Chất lỏng đun lọc nóng và làm bay hơi tiếp, nhưng không đun đến sôi. Khi nhiệt độ lên đến 110° thì đun trong ¼ giờ nữa nâng dần nhiệt độ lên đến 130°, cũng tránh đun sôi. Lúc này axit không chứa những bóng không khí và không có mùi PH_3 nhưng bốc khói do bay hơi một phần. Sau khi đun nóng 130° trong 10*ph* thì thôi đun, để cho khối chất nguội một chút rồi lọc vào bình có nút nhám. Khi ướp lạnh bằng hỗn hợp nước đá với muối và khuấy bằng đũa thủy tinh, thì hầu như toàn bộ khối chất kết tinh. H_3PO_3 thu được chỉ chứa một lượng H_3PO_4

không đáng kể. Nên cho bay hơi trên chân không ở 80-90° thì tốt hơn là cho bay hơi trong chén platin

2. Để điều chế thành phẩm có độ tinh khiết thuốc thử đi từ dung dịch H_3PO_2 kỹ thuật có chứa canxi thì đun dung dịch trên nồi cách thủy, thêm một thuỷ tích tương đương rượu tuyệt đối và một lượng ete khan cho đến khi nào kết tủa của muối canxi không lắng xuống nữa. Chưng cất nước lọc cho rượu và ete thoát ra và cô chất lỏng còn lại trên nồi cách thủy cho đến t.l. riêng là 1,4625.

AXIT IODIC

Acidum jodicum	*Iodic acid*	*Jodsaure*
		Trioxyjodsaure

HIO_3 TLPT 175,92

Tính chất

HIO_3 là chất bột trắng óng ánh, gồm những tinh thể hình thoi nhỏ, t.l. riêng 4,629, có vị chua. Khi đun với 110° bắt đầu chuyển thành hydrat $3I_2O_5.H_2O$; chuyển hoàn toàn thành I_2O_5 ở 200°.

Rất dễ tan trong nước, cũng tan trong H_2PO_4 không tan trong CH_3COOH, rượu, ete, clorofom, cacbon disunfua. Trong các dung dịch nước, axit sẽ trùng hợp và nằm dưới dạng $(HIO_3)_2$ và $(HIO_3)_3$; mức độ trùng hợp giảm khi pha loãng. HIO_3 là một trong những axit mạnh, hằng số phân ly thực của nó k_d = 0,17.

Bảng 50 – *Độ tan HIO_3 trong nước*

t°C	HIO_3 %	t°C	HIO_3 %	t°C	HIO_3 %
0	70,3	60	75,9	101	80,8
16	71,7	80	78,3	110	82,1
40	73,7	85	78,7	125	82,7

Bảng 51 – *Tỷ trọng các dung dịch nước HIO_3*

HIO_3 %	d_4^{15}	HIO_3 %	d_4^{15}
1	1,0071	18	1,1740
2	1,0157	20	1,1969
4	1,0334	22	1,2206
6	1,0517	24	1,2450
8	1,0706	26	1,2700
10	1,0900	28	1,2956
12	1,1100	30	1,3218
14	1,1306	35	1,3900
16	1,1519	40	1,4640

Axit $3I_2O_5.H_2O$ (tức là HI_3O_8), bền cho tới 196°, có t.l. riêng 5,054, được tạo ra cả khi đun sôi dung dịch nước bão hòa HIO_3.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4213–48, thành phẩm hạng *t.k.h.h* và *t.k.p.t* phải chứa ít nhất là 99,90% HIO_3, thành phẩm *tinh khiết* chứa ít nhất 99,50%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm HIO_3 như sau (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,004	0,006	0,015
Bã không bay hơi	0,01	0,03	0,06
Axit sunfuric (H_2SO_4)	0,01	0,03	0,05

Điều chế

1. Thành phẩm hạng tinh khiết được điều chế như sau:

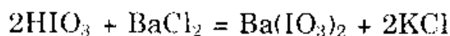


$$I_2 + 10HNO_3 = 2HIO_3 + 10NO_2 + 4H_2O$$

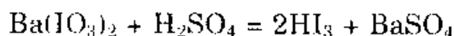
Bỏ vào bình cổ cong làm bằng thủy tinh bền (*trong tủ hút*) 30*g* iot, 160*g* HNO_3 98–99% (*tinh khiết*, t.l. riêng 1,54) và vừa lắc vừa đun nhẹ. Khi đó các nitơ oxyt sẽ thoát ra mạnh; để đuổi

các khí đó thổi vào bình cổ cong một dòng không khí mạnh (cho qua một ống thủy tinh, đầu ống quấn bằng sợi amiăng để nhét chặt vào lỗ miệng của bình cổ cong). Một phần axit nitric thoát ra khi chưng sẽ kéo theo iot, cho nên thỉnh thoảng phải ngừng đun, chất lỏng cất ra được rót vào bình cổ cong và lại đun. Khi kết thúc phản ứng, trong bình cổ cong còn lại một kết tủa trắng, hòa tan nó vào một ít nước và làm bay hơi trong bát sứ đến kết tinh. Hiệu suất rất cao.

2. Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.h.h* người ta dùng phương pháp sau đây:



$$2HIO_3 + BaCl_2 = Ba(IO_3)_2 + 2KCl$$



$$Ba(IO_3)_2 + H_2SO_4 = 2HI_3 + BaSO_4$$

Vừa khuấy vừa rót một dung dịch nóng chứa 75*g* $BaCl_2.2H_2O$ *(tinh khiết)* trong 160*ml* nước vào một dung dịch nóng chứa 100*g* KIO_3, *(t.k.p.t) trong 460ml* nước. Sau khi để nguội, lọc lấy kết tủa $Ba(IO_3).2H_2O$ thoát ra và rửa nó bằng nước ấm để loại hết ion Cl^-.

Cho bột nhão bari iodat vào lọ thủy tinh thành dày cỡ 1*l*, thêm H_2SO_4 loãng (47,2*g* H_2SO_4 *t.k.h.h*, t.l. riêng 1,84, trong 250*ml* nước) và mở máy khuấy để khuấy huyền phù trong vòng vài giờ. Lọc hỗn hợp, rửa kết tủa $BaSO_4$ bằng nước nóng, làm bay hơi nước lọc cùng với các nước rửa (500–600*ml*) đến thể tích 250–300*ml*, lại lọc và làm bay hơi đến khi xuất hiện các tinh thể. Khi đó thôi đun và đẩy nhanh quá trình kết tinh tiếp theo bằng cách tán nhỏ những tinh thể nằm trên đáy chén sau khi để nguội, thêm 60–70*ml* CH_3COOH kết tinh được (trong đó HIO_3 hầu như không tan), tán nhỏ hỗn hợp, lọc lấy tinh thể và rửa từ hai đến ba lần bằng CH_3COOH kết tinh được rồi hai lần bằng ete (mỗi lần 15–20*ml*). Hòa tan thành phẩm trong 150*ml* nước và lại làm bay hơi đến xuất hiện tinh thể. Hòa tan các tinh thể với một lít nước nóng và thêm 80*ml* CH_3COOH kết tinh được. Khi đó HIO_3 thoát ra dưới dạng bột nhão đặc sệt, sau khi tán nhỏ độ nửa giờ, nó sẽ chuyển thành khối tinh thể màu trắng.

Lọc hút các tinh thể, rửa từ hai đến ba lần với CH_3COOH kết tinh được, hai lần với ete và làm khô trong các bình hút ẩm bằng H_2SO_4 và KOH cho đến khi hết mùi ete và CH_3COOH. Thu được 75–78*g* (91–95% theo lý thuyết).

AXIT IOTHYDRIC

Acidum hydrojodicum *Hydroiodic* *Jodwasserstoffsaure*

HI TLPT 127,92

Tính chất

HI–hydro iodua là một loại khí không màu, làm ngạt thở, t.l. riêng 4,375 so với không khí. Ở điều kiện thường 1*l* cân nặng 5,66*g*.

Dễ ngưng thành thể lỏng. Thoát chảy –50,9°; T sôi –35,38°. Tan rất nhiều trong nước và giải phóng nhiều nhiệt.

Dung dịch nước (axit iohydric) là một chất lỏng không màu có vị sắc và rất chua, để ngoài không khí dần dần bị oxy hóa đến iot tự do, khi đó chuyển thành màu nâu. Dung dịch bão hòa ở 0° chứa 90% HI. Khi đun tới 40° sẽ giải phóng HI (đến 55° sẽ mạnh hơn nữa), còn lại một hydrat có t.l. riêng 1,7, chứa gần 57% HI và sôi ở 127°.

Axit iothydric là một trong những axit rất mạnh.

Bảng 52 – *Tỷ trọng các dung dịch nước HI*

HI%	d_4^{20}	HI%	d_4^{20}	HI%	d_4^{20}
1	1,0054	16	1,1270	35	1,3375
2	1,0127	18	1,1456	40	1,4029
4	1,0277	20	1,1649	45	1,4755
6	1,0431	22	1,1850	50	1,560
8	1,0589	24	1,2059	55	1,655
10	1,0751	26	1,2270	60	1,770
12	1,0918	28	1,2503	65	1,901
14	1,1091	30	1,2737		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trương

Theo TCQG 4200–48, thành phẩm hạng thuốc thử phải có t.l. riêng 1,50–1,55 và chứa ít nhất 45,0% HI.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm axit iothydric là (%):

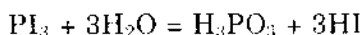
Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Bã không bay hơi ở 105–110°	0,015	0,03
Bã sau khi nung	0,008	0,01
Iot (I_2)	1,2	0,01
Clorua và bromua (qui ra Cl)	0,005	0,3
Sunfat (SO_4)	0,0005	0,005
Photphat (PO_4)	0,0025	0,005
Sắt (Fe)	0,0001	0,0003
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0002	0,0002

Điều chế

Có thể dùng các phương pháp dưới đây để điều chế axit iohydric hạng *t.k.p.t.*

1. Bỏ 44*g* iot vào bình cầu đáy tròn dung tích 100*ml*, đưa vào trong *tủ hút* và thêm dần dần những miếng nhỏ photpho ở dưới nước và gắp *bằng kẹp con*, nhanh chóng làm khô bằng giấy lọc. Miếng đầu tiên bỏ vào sẽ làm cho phản ứng mãnh liệt, bật lửa lên, còn những lần thêm sauêm dịu hơn. Cần chú ý sao cho photpho rơi vào giữa bình. Sau khi cho hết photpho sẽ thu được một khối màu xẫm của photpho triiodua PI_3.

Đậy bình bằng nút có cắm phễu nhỏ giọt và ống dẫn khí, rồi rót dần vào bình 6*ml* nước, đun nhẹ bình, khi đó sẽ xảy ra phản ứng:



$$PI_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HI$$

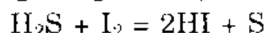
Đun đến khi chất lỏng trong hẳn lên. Muốn tinh chế để loại iot bị kéo theo, thì cho khí thoát ra đi qua ống chữ U nạp một hỗn hợp 6*g* photpho đỏ với 1*ml* nước và thủy tinh vụn.

Để điều chế dung dịch axit, người ta lắp ống dẫn vào bình cầu

chứa 45*ml* nước. Không được nhúng ống vào nước để tránh chất lỏng hút trở lại, mà đặt cách mặt nước 8–10*mm*.

Để cô axit thu được người ta chưng cất nó lên, đầu tiên ở 100° một lượng nước nào đó sẽ chuyển sang rồi nhiệt độ nhanh chóng tăng lên đến 125–130°, ở nhiệt độ này thu được hydrat chứa gần 57% HI. Hiệu suất 75–80%.

2. Đổ 50*g* iot và 900*ml* nước vào một bát sứ dung tích 2*l* và ((*trong tủ hút*) cho sục vào đó một dòng H_2S tinh khiết không lẫn HCl, đồng thời thường xuyên khuấy đều. Khi toàn bộ iot đã chuyển vào dung dịch thì thêm một lượng iot mới (50*g*) và tiếp tục cho H_2S sục qua. Lặp lại động tác đó cho đến khi nào tiêu thụ hết 510*g* iot. Thỉnh thoảng phải dùng đũa thủy tinh vớt ra khỏi chất lỏng những váng lưu huỳnh tạo thành theo phản ứng:



$$H_2S + I_2 = 2HI + S$$

Khi lượng iot cuối cùng đã phản ứng hết và màu chất lỏng trở nên vàng nhạt thì dừng quá trình lại, lọc hút kết tủa lưu huỳnh và sẽ thu được gần 1,7*l* dung dịch có t.l. riêng 1,37 (38% HI). Đun dung dịch tới 80–85° và cho CO_2 sục qua đó trong 1–1,5 giờ để đuổi hết lượng dư H_2S. Rồi chưng cất chất lỏng. Đầu tiên thu lấy một phân đoạn cho tới 125° (gần 440*ml*). Chuyển phần còn lại vào một bình cầu có cột cất, thêm 2*g* photpho đỏ và chưng, thu lấy phân đoạn 125–127°. Thu được gần 500*ml* (840*g*) axit iothydric 56%. Cần tiến hành chưng cất trong dụng cụ có nút nhám. Để dung dịch bền được lâu nên thêm 160*ml* nước. Khi đó sẽ thu được 1*kg* axit iothydric có t.l. riêng 1,51. Hiệu suất 90%.

AXIT METAPHOTPHORIC

Acidum phosphoricum glaciale	*Metaphosphoric acid*	*Phosphorsaure glasig Metaphosphorsaure*

$(HPO_3)_n$ [*] TLPT $(79.98)_n$

---

[*] Chắc chắn $(HPO_3)_6$, nghĩa là $H_6(PO_3)_6$. Trong axit đó bốn ion hydro ứng với axit mạnh, còn hai ion sau cùng ứng với axit yếu

Tính chất

$(HPO_3)_n$ là một khối màu trắng giống như thủy tinh, chảy rữa ngoài không khí ẩm. Rất dễ tan trong nước, đồng thời khi kết hợp với nước sẽ dần dần biến thành H_3PO_4 (sẽ nhanh hơn nếu đun với HNO_3). Khi nung đỏ sẽ bay hơi.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 841--54, axit metaphotphoric kết tinh được phải chứa ít nhất 60% HPO_3 và nhiều nhất 40% các kim loại kiềm và kiềm thổ khi qui ra $NaPO_3$.

Những Lượng tạp chất tối đa cho phép trong axit metaphotphoric kết tinh được là (%):

Axit ortho, pyrophotphoric và muối của chúng qui ra

H_3PO_4	5
Clorua (Cl)	0,002
Sunfat (SO_4)	0,01
Nitrat (NO_3)	0,001
Sắt (Fe)	0,005

Các kim loại nặng của nhóm H_2S (qui ra Pb) 0,002

Ngoài ra, phải tiến hành kiểm tra thành phẩm như sau:

1. *Làm đông tụ protein.* Bỏ 1± 0,01 thành phẩm vào một bình định mức cỡ 500*ml* và pha nước đến vạch.

Cân một chiếc cốc, bỏ vào đó một ít protein lấy từ trứng gà vừa đẻ xong, cân vào thêm một lượng nước nhiều gấp bốn lần theo trọng lượng. Hòa tan protein bằng cách xoay tròn cốc (để tránh sủi bọt) và lọc qua giấy lọc gấp. Thêm 5*ml* dung dịch protein và 2,5*ml* dung dịch HPO_3 vào 5*ml* nước màu trắng đục phải hiện ra nhanh.

2. *Những chất khử.* Hòa tan 10*g* thành phẩm trong 200*ml* nước, không đun, rồi thêm 1*ml* $KMnO_4$ 0,01*N* và đun dung dịch đến sôi, sau đó để trong nồi cách thuỷ đang sôi trong 10*ph*. Màu hồng phải không biến hết.

Điều chế

1. Đun nóng dung dịch đặc H_3PO_4 trong bát bằng vàng (sứ và bạc sẽ bị phân huỷ mạnh) khi đó một phần nước sẽ được thoát ra trong lúc sôi và bốc lên mãnh liệt. Sau đó dung dịch ngừng sôi một cách đột ngột; phần lỏng không hóa rắn khi để nguội là H_3PO_4 hầu như tinh khiết. Khi đun nóng tiếp phần đó bắt đầu bốc khói, lúc này nó gần như toàn bộ là axit pyrophotphoric $H_4P_2O_7$. Nếu đun tiếp nữa nước sẽ còn thoát ra và axit metaphotphoric sẽ được tạo thành. Thế nhưng không có dấu hiệu bên ngoài nào để đưa vào đó mà đoán xem việc chuyển hóa đã hoàn toàn chưa.

Đồng thời, khi đun tiếp thì nước sẽ bốc hơi với lượng nhiều hơn so với lượng P_2O_5, sản phẩm sẽ trở nên giàu anhydrit photphoric hơn là lượng mà công thức HPO_3 đòi hỏi.

Vì vậy, nếu muốn điều chế được axit không lẫn P_2O_5 thì nhất thiết thỉnh thoảng phải tiến hành phân tích khối chất nung; còn nếu định dùng thành phẩm dưới dạng dung dịch thì P_2O_5 dư không có hại, vì nó sẽ tạo ra HPO_3 với nước lạnh.

Việc nghiên cứu quá trình hủy hydrat của H_3PO_4 đã chứng tỏ rằng, việc chuyển hóa hoàn toàn nó thành HPO_3 có thể đạt được ở 300° và áp suất hơi nước là 0,5*mmHg*.

2. Để điều chế axit metaphotphoric "kết tinh được", tức là một hỗn hợp của HPO_3, người ta tiến hành như sau:

Đun 88*g* H_3PO_4 *(tinh khiết,* t.l. riêng 1,7*)* trong chén platin đặt trong lò đứng không đậy nắp ở 400° khoảng 4–5 giờ, thỉnh thoảng đem cân để kiểm tra quá trình khan hóa (trọng lượng giảm đi phải là 23*g*).

Thêm 40*g* $NaPO_3$ (xem cách điều chế) vào HPO_3 thu điều chế, đun ở 550–600° trong vòng nửa giờ, dùng que platin khuấy khối chất lên và rót vào chén platin đặt trong nước lạnh (hoặc vào những ống được làm lạnh nếu muốn điều chế thành phẩm có dạng những thanh đũa).

Sau khi để nguội đập vỡ thành phẩm trong cối và bỏ vào lọ có nút nhám. Lượng thu được 100*g*.

AXIT MOLYPDIC

Acidum molybdaenicum — *Molybdic acid* — *Molybdansaure*

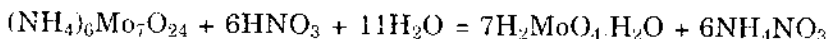
$H_2MoO_4.H_2O$ hay H_4MoO_5 TLPT 179,98

A. Axit molypdic tinh thể

Tính chất

Axit molypdic tinh thể là bột màu vàng, t.l. riêng 3,12, một phần axit tan trong 500 phần nước lạnh hoặc 960 phần nước nóng. Làm cho giấy nghệ có màu nâu nhất là trong dung dịch axit. Bị HNO_3 đặc biến thành MoO_3.

Điều chế



$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 6HNO_3 + 11H_2O = 7H_2MoO_4.H_2O + 6NH_4NO_3$$

Hòa tan ba phần amoni molypdat vào 20 phần nước và 20 phần HNO_3 (*tinh khiết*, t.l. riêng 1,16) và để yên trong dung dịch vài ngày. Khối tinh thể $H_2MoO_4.H_2O$ màu vàng vừa tạo ra được đem lọc hút và giữ trong bình hút ẩm chứa H_2SO_4, khi đó $H_2MoO_4.H_2O$ sẽ chuyển thành axit khan H_2MoO_4.

B. Axit molypdic hòa tan

Tính chất

Axit vừa điều chế xong dễ tan trong nước lạnh. Sau khi để lâu sẽ trở nên gần như không tan trong nước lạnh, nhưng dễ tan khi đun nóng. Giấy lọc tẩm dung dịch đặc của thành phẩm để ra ánh sáng mặt trời sẽ nhanh chóng có màu chàm tươi.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT LK 4267–53, các thành phẩm *t.k.p.t* và *tinh khiết* phải chứa ít nhất 85% MoO_3.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm H_2MoO_4 là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong NH_4OH	0,006	0,10

Sunfat (SO_4)	0,03	0,05
Clorua (Cl)	0,01	0,05
Photphat (PO_4)	0,01	0,002
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,003	0,005

Điều chế

Thêm dung dịch $BaCl_2$ vào dung dịch amoni molypdat để kết tủa hoàn toàn, dùng nước nóng rửa gạn hỗn hợp các muối bari vừa tách ra và làm khô kết tủa trên nồi cách thủy. Rồi trộn kết tủa với nước thành thể cháo lỏng, phân hủy nó bằng một lượng H_2SO_4 cần thiết chính xác (để kết tủa Ba^{2+}) để yên và lọc; nước lọc phải không màu và phải không vẩn đục do $BaCl_2$ (có mặt axit clohydric), cũng như do H_2SO_4.

Làm bay hơi dung dịch, khi đó đầu tiên màu trở lên lục nhạt, rồi chuyển sang màu lục hơi lam và khi làm bay hơi trong bình hút ẩm chứa H_2SO_4 sẽ thu được axit molypdic hòa tan dưới dạng một khối vô định hình, luôn luôn có màu lam, do bị khử một phần.

AXIT NITRIT

Acidum nitricum *Nitric acid* *Salpetersaure*

HNO_3 TLPT 63,016

Tính chất

HNO_3 tinh khiết là một chất lỏng không màu, t.l. riêng 1,526 ở 15°. Khi ướp thật lạnh sẽ hóa rắn thành những tinh thể không màu. Thoát chảy –41,3°, T sôi 86°. Khi chưng cất HNO_3 thì đầu tiên nước bốc lên và ở 120,5°, thu được hydrat có t.l. riêng 1,4 chứa gần 70% HNO_3.

Axit nitric bốc khói màu đỏ là một chất lỏng trong suốt màu nâu đỏ, ăn da rất dữ, bốc khói mạnh ngoài không khí và hút hơi ẩm. Khi cho không khí hay CO_2 lội qua lâu sẽ biến thành HNO_3 thường tác dụng với sắt sẽ tạo ra một màng oxyt sẽ thoát ra. Là một chất oxy hóa mạnh; thí dụ tác dụng với sắt sẽ tạo ra một màng oxyt trên bề mặt của nó; vì vậy kim loại mất khả năng

hoà tan trong các axit (bị thụ động hoá). No gây trên da những vạn màu vàng và những vết thương đau khó chữa. t.l. riêng 1,56 ở 20°; ở −40° đông lại thành một khối màu đỏ. Khi trộn với nước sẽ tạo ra dung dịch xanh lục hoặc xanh lam. Tiếp tục pha loãng màu sẽ nhạt dần. Khi đun nóng giải phóng NO_2.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Axit nitric được sản xuất thành hai loại "đặc" và "không đặc". Theo TCQG 4461–48, axit phải là một chất lỏng trong suốt không màu hoặc hơi vàng.

Axit loại "đặc" phải chứa 61 –68% HNO_3 và có t.l. riêng 1,372 –1,405 ở 20°; axit "không đặc" chứa 54–60% HNO_3 và có t.l. riêng 1,337–1,367 ở 20°.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm HNO_3 là (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Bã không bay hơi	0,0015	0,003	0,005
Axit sunfuric (H_2SO_4)	0,0005	0,002	0,005
Clorua (Cl)	0,0001	0,0002	0,0005
Kim loại nặng thuộc nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,00005	0,0005	0,0005
Sắt (Fe)	0,00005	0,0001	0,0003
Asen (As)	0,000003	0,000003	0,00001
Canxi (Ca)	–	–	0,002
Nitơ oxyt (qui ra NO_2)	0,1	0,1	0,1

Bảng 53 – *Trọng lượng riêng các dung dịch HNO_3 (ở 15°)*

T.l. riêng	N_2O_5 %	HNO_3 %	Trọng 100ml axit	
			N_2O_5g	HNO_3g
1,000	0,80	0,10	0,1	0,1
1,005	0,85	1,00	0,8	1,0
1,010	1,62	1,90	1,6	1,9
1,015	2,39	2,80	2,4	2,8
1,020	3,17	3,70	3,3	3,8
1,025	3,94	4,60	4,0	4,7
1,030	4,71	5,50	4,9	5,7
1,035	5,47	6,38	5,7	6,6
1,040	6,22	7,26	6,4	7,5
1,045	6,97	8,13	7,3	8,5
1,050	7,71	8,99	8,1	9,4
1,055	8,43	9,84	8,9	10,4
1,060	9,15	10,68	9,7	11,3
1,065	9,87	11,51	10,5	12,3
1,070	10,57	12,33	11,3	13,2
1,075	11,27	13,15	12,1	14,1
1,080	11,96	13,95	12,9	15,1
1,085	12,64	14,74	13,7	16,0
1,090	13,31	15,53	14,5	16,9
1,095	13,98	16,32	15,3	17,9
1,100	14,46	17,11	16,1	18,8
1,105	15,34	17,89	17,0	19,8
1,110	16,00	18,67	17,7	20,7
1,115	16,67	19,45	18,6	21,7
1,120	17,34	20,23	19,5	22,7
1,125	18,00	21,00	20,2	23,6
1,130	18,66	21,77	21,1	24,6
1,135	19,32	22,54	21,9	25,6
1,140	19,98	23,31	22,8	26,6
1,145	20,64	24,08	23,7	27,6
1,150	21,29	24,84	24,5	28,6
1,155	21,94	25,60	25,4	29,6

T.l. riêng	N_2O_5 %	HNO_3 %	Trong 100ml axit	
			N_2O_5 g	HNO_3 g
1,160	22,60	26,36	26,2	30,6
1,165	23,25	27,12	27,1	31,6
1,170	23,90	27,88	27,9	32,6
1,175	24,54	28,63	28,8	33,6
1,180	25,18	29,38	29,7	34,7
1,185	25,83	30,13	30,6	35,7
1,190	26,47	30,88	31,5	36,7
1,195	27,10	31,62	32,4	37,8
1,200	25,83	32,36	33,3	38,8
1,205	27,74	33,09	34,2	39,9
1,210	28,36	33,82	35,1	40,9
1,215	28,96	34,55	36,0	42,0
1,220	29,61	35,28	36,9	43,0
1,225	30,24	36,03	37,8	44,1
1,230	30,88	36,78	38,7	45,2
1,235	31,53	37,53	39,7	46,3
1,240	32,17	38,29	40,7	47,5
1,245	32,82	39,05	41,7	48,6
1,250	33,47	39,82	42,7	49,8
1,255	34,13	40,58	43,7	50,9
1,260	34,78	41,34	44,7	52,1
1,265	35,44	42,10	45,7	53,3
1,270	36,09	42,87	46,7	54,4
1,275	36,75	43,64	47,7	55,5
1,280	37,41	44,41	48,7	56,6
1,285	38,07	45,18	49,8	58,1
1,290	38,73	45,95	50,8	59,3
1,295	39,39	46,72	51,9	60,4
1,300	40,71	47,49	52,9	61,6
1,305	41,37	48,26	54,0	62,8
1,310	42,06	49,07	55,1	64,1
1,315	42,76	49,89	56,2	65,3

T.l. riêng	N_2O_5 %	HNO_3 %	Trong 100ml axit	
			N_2O_5 g	HNO_3 g
1,320	43,47	50,71	57,3	66,5
1,325	44,17	51,53	58,5	67,7
1,330	44,89	52,37	59,7	69,0
1,332	45,26	52,80	60,3	70,3
1,335	45,62	53,22	60,9	71,6
1,340	46,35	54,07	62,1	72,9
1,345	47,08	54,93	63,3	74,2
1,350	47,82	55,79	64,5	75,4
1,355	48,57	56,66	65,8	76,8
1,360	49,53	57,57	67,1	78,2
1,365	50,13	58,48	68,4	79,4
1,370	50,91	59,39	69,8	80,8
1,375	51,69	60,30	71,1	82,3
1,380	52,52	61,27	72,5	84,8
1,383	53,08	61,92	73,5	85,3
1,385	53,35	62,24	73,9	86,2
1,390	54,20	63,23	75,3	87,9
1,395	55,07	64,25	76,8	89,6
1,400	55,97	65,30	78,3	91,4
1,405	56,92	66,40	80,0	93,3
1,410	57,86	67,50	81,6	95,2
1,415	58,83	68,63	83,2	97,1
1,420	59,83	69,80	84,9	99,1
1,425	60,84	70,98	86,7	101,1
1,430	61,86	72,17	88,5	103,2
1,435	62,91	73,39	90,3	105,5
1,440	64,01	74,86	92,1	107,5
1,445	65,13	75,98	94,1	109,8
1,450	66,24	77,28	96,1	112,1
1,455	67,38	78,60	98,1	114,4
1,460	68,56	79,98	100,1	116,3
1,465	69,79	81,42	102,3	119,3

T.L riêng	N_2O_5 %	HNO_3 %	Trong 100ml axit	
			N_2O_5 g	HNO_3 g
1,470	71,06	82,90	104,5	121,9
1,475	72,39	84,45	106,8	124,6
1,480	73,76	86,05	109,2	127,4
1,485	75,18	87,70	111,6	130,2
1,490	76,80	89,60	114,4	133,5
1,495	78,52	91,60	117,4	136,9
1,500	80,65	94,09	121,0	141,1
1,501	81,09	94,60	121,7	142,0
1,502	81,50	95,08	122,4	142,8
1,503	81,91	95,55	123,1	143,6
1,504	82,29	96,00	123,8	144,4
1,505	82,63	96,39	124,4	145,1
1,506	82,94	96,76	124,9	145,7
1,507	83,26	97,13	125,5	146,4
1,508	83,58	97,50	126,0	147,0
1,509	83,87	97,84	126,5	147,6
1,510	84,09	98,10	127,0	148,1
1,511	84,28	98,32	127,4	148,6
1,512	84,46	98,53	127,7	149,0
1,513	84,63	98,73	128,0	149,4
1,514	84,78	98,90	128,3	149,7
1,515	84,92	99,07	128,7	150,1
1,516	85,04	99,21	128,9	150,4
1,517	85,15	99,34	129,2	150,7
1,518	85,26	99,46	129,4	151,0
1,519	85,35	99,57	129,6	151,2
1,520	85,44	99,67	129,9	151,5

Bảng 54 – *Các số để chỉnh trọng lượng riêng của HNO_3 chứa NO_2*

NO_2 %	Số hiệu chỉnh(*)	NO_2 %	Số hiệu chỉnh(*)
0,25	0,0005	6,75	0,0448
0,50	0,0008	7,00	0,0465
0,75	0,0015	7,25	0,0482
1,00	0,0030	7,50	0,0500
1,25	0,0048	7,75	0,0517
1,50	0,0068	8,00	0,0533
1,75	0,0078	8,25	0,0550
2,00	0,0105	8,50	0,0566
2,25	0,0125	8,75	0,0583
2,50	0,0143	9,00	0,0600
2,75	0,0163	9,25	0,0616
3,00	0,0180	9,50	0,0633
3,25	0,0199	9,75	0,0650
3,50	0,0217	10,00	0,0666
3,75	0,0235	10,25	0,0682
4,00	0,0253	10,50	0,0698
4,25	0,0269	10,75	0,0714
4,50	0,0288	11,00	0,0730
4,75	0,0305	11,25	0,0745
5,00	0,0323	11,50	0,0760
5,25	0,0337	11,75	0,0775
5,50	0,0360	12,00	0,0785
5,75	0,0378	12,25	0,0805
6,00	0,0395	12,50	0,0820
6,25	0,0418	12,75	0,0835
6,50	0,0430		

(*) Nếu axit chứa NO_2 thì trọng lượng riêng của nó sẽ được tăng lên một đại lượng ghi trong cột này.

Bảng 55 – *Các số để hiệu chỉnh (*) trong lượng riêng của HNO_3 giữa 13 và 17°*

T.l. riêng	Số hiệu chỉnh đối với ± 1°	T.l. riêng	Số hiệu chỉnh đối với ± 1°
1,000 – 1,020	± 0,0001	1,281 – 1,310	± 0,0010
1,021 – 1,040	0,0002	1,311 – 1,350	0,0011
1,041 – 1,070	0,0003	1,351 – 1,365	0,0012
1,071 – 1,100	0,0004	1,366 – 1,400	0,0013
1,101 – 1,130	0,0005	1,401 – 1,435	0,0014
1,131 – 1,161	0,0006	1,436 – 1,490	0,0015
1,162 – 1,200	0,0007	1,491 – 1,500	0,0016
1,201 – 1,245	0,0008	1,501 – 1,520	0,0017
1,246 – 1,280	0,0009		

Bảng 56 – *Độ phân hủy HNO_3 theo nhiệt độ*

t°C	Tỷ trọng hơi của HNO_3 (theo hydro)	% phân hủy	Số *ml* oxy trong 1g HNO_3
86	29,6	9,53	8,43
100	29,1	11,17	10,41
130	27,6	18,78	16,62
160	25,8	28,96	26,22

(*) Khi nhiệt độ giảm xuống thì trọng lượng riêng tăng lên.

t^oC	Tỷ trọng hơi của HNO_3 (theo hydro)	% phân hủy	Số *ml* oxy trong 1g HNO_3
190	23,0	49,34	43,69
220	20,4	72,07	63,79
256	18,0	100,7	88,47

Bị chú

1. Việc kiểm tra canxi chỉ tiến hành đối với axit chứa trên 0,004% bã không bay hơi.

2. Trong axit nitric loại "không đặc" không xác định axit iodic.

3. Lấy mẫu thử ngay tại nhà máy sản xuất để xác định được hàm lượng nitơ oxyt.

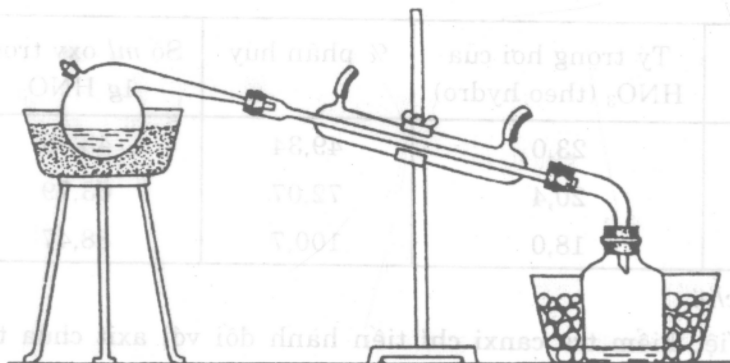
Điều chế

1. Để điều chế axit hạng *t.k.h.h* từ HNO_3 kỹ thuật, người ta thêm vào axit này một dung dịch $AgNO_3$ đến khi không tạo ra kết tủa AgCl nữa, lắc kỹ và để yên tại chỗ ấm. Rót chất lỏng trong suốt qua xi–phông vào một bình cổ cong nối với ống sinh hàn và ngưng lạnh. Các chỗ nối đệm bằng bông thủy tinh (không dùng nút cao su hay nút lie) và đun cẩn thận trên bếp cách cát *(h.18)*. Đầu tiên thu được một chất lỏng chứa nhiều NO_2 và luôn luôn có clo. Thỉnh thoảng lấy mẫu thử cất được, pha với nước và kiểm tra hàm lượng Cl^- bằng $AgNO_3$; khi biết hết ion đó thì thay bình ngưng và tiến hành chưng cất cho đến khi trong bình cổ cong còn lại một lượng nhỏ chất lỏng(*).

Axit vừa chưng cất, do phân hủy một ít, nên thường có các màu vàng của nitơ oxyt. Để đuổi hết các chất này, cho một dòng khí mạnh, sạch bụi, sục qua axit cho đến khi mất màu hoàn toàn. T.l. riêng của axit là 1,4–1,45.

2. Để điều chế axit bốc khói màu đỏ, người ta chưng cất axit thường với lượng dư H_2SO_4. theo một phương pháp khác người ta

(*) Để liên kết H_2SO_4 tự do cần ít KNO_3 trước khi chưng cất.



Hình 18. Dụng cụ để chưng HNO_3.

trộn hai phần KNO_3 với một phần H_2SO_4 đặc và chưng cất trong bình cổ cong. Khi đó, đầu tiên thu được HNO_3 thường; sau đó hơi NO_2 màu nâu sẽ thoát ra và chất còn lại trong bình cổ cong sẽ rắn lại, cho nên để chưng cất thì phải đun mạnh thêm. Nên dùng bình cổ cong làm bằng thủy tinh tốt và bền, có kích thước khá lớn. T.l. riêng của axit thu được là 1,5–1,52.

Cũng có thể điều chế được HNO_3 bốc khói bằng cách cho nitơ dioxyt NO_2 (xem điều chế) sục vào HNO_3 đặc.

3. Để điều chế HNO_3 99% người ta chưng cất một hỗn hợp gồm 2*kg* HNO_3 *(t.k.h.h.)* và 400*g* P_2O_5 trong dụng cụ mô tả trên *h.18.* chất lỏng thu được có màu đỏ nâu do lẫn các nitơ oxyt, đem làm mất màu bằng cách thổi không khí khô và sạch qua. Thu được 1,8kg.

4. HNO_3 hoàn toàn khan (100%) được điều chế bằng cách trộn HNO_3 99% với một lượng anhydrit N_2O_5 đã tính trước.

AXIT NITROZYLSUNFURIC

Nitrosylsulfuric axid	*Nitrosylschwefelsaure*
	Nitrosulfonsaure
	Bleikammerkristalle
$HSO_3O.NO$	TLPT 127,082

Tính chất

$HSO_3O.NO$ là một khối tinh thể trắng như tuyết, có dạng lá, xốp hay dạng hạt, bị nước phân hủy thành H_2SO_4. HNO_3 và NO. Tan không phân hủy trong H_2SO_4 đặc. Nóng chảy ở 73^o có phân hủy. Làm cho da có màu vàng.

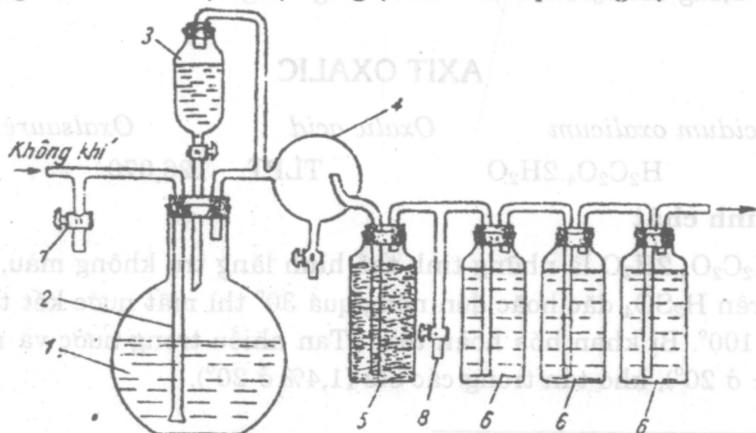
Điều chế

1. $HNO_3 + SO_2 = HSO_3.O.NO$

Lấy một bình cầu cân sẵn, bỏ vào 60*g* HNO_3 bốc khói (t.l. riêng 1,52), ướp lạnh bình cầu bằng hỗn hợp nước đá và muối, đặt trong tủ hút và từ từ cho SO_2 sục qua (lấy từ bom chứa là tốt nhất) cho đến khi cân nặng toàn bộ là 65*g* và khối chất hóa rắn. Lọc hút lấy thành phẩm trên phễu thủy tinh đáy xốp và chuyển vào lọ có nút nhám. Thu được 40*g*.

2. Muốn điều chế được những lượng lớn $HSO_3.O.No$ có thể dùng thiết bị mô tả trên *h.19*.

Rót dung dịch $NaNO_2$ bão hòa vào bình cầu *1* cỡ *3l* và H_2SO_4 50–80% *(kỹ thuật)* vào phễu nhỏ giọt *3*. dùng máy thổi, thổi không khí đã rửa sạch bụi và giọt dầu vào qua ống sục khí *2*.



Hình 19. Sơ đồ dụng cụ điều chế axit nitrozylsunfuric.

1. Bình cầu; **2.** Ống sục khí; **3.** Phễu nhỏ giọt; **4.** Bầu hãm; **5, 6.** Các bình hấp thụ; **7,8.** Khoá.

Khi thêm từng giọt H_2SO_4 vào $NaNO_2$ thì các nitơ oxyt tạo ra sẽ bị không khí lùa ra khỏi dung dịch, đồng thời một phần NO bị oxy hóa thành NO_2. để cho hỗn hợp khí không kéo theo những tia chất lỏng, người ta cho nó đi qua bầu hãm *4* và bình hấp thụ *5* chứa bông thủy tinh và bông hút ẩm. Sau đó, cho các khí đi qua các bình hấp thụ *6* chứa H_2SO_4 92–94% (*t.k.h.h*), tại đây sẽ tạo ra $HSO_3.O.NO$.

Khóa *7* dùng để điều chế áp suất không khí, khóa *8* để giảm áp suất trong hệ thống hấp thụ khi dừng quá trình lại.

Khi tinh thể $HSO_3.O.NO$ lắng xuống thì tháo bình hấp thụ thứ nhất ra và lắp một bình hấp thụ mới chứa H_2SO_4 nguyên chất vào cuối dãy.

Lọc hút các tinh thể $HSO_3.O.NO$[*] trên phễu thủy tinh đáy xốp, rửa với một lượng nhỏ H_2SO_4 (*t.k.h.h*) và bảo quản trong lọ có nút nhám.

Thành phẩm chứa 26–27% N_2O_3 (lẽ ra là 29,9% theo lý thuyết). Thiết bị trong sản xuất thì đơn giản. Năng suất của nó là 2–2,5*kg* $HSO_3.O.NO$ tinh thể trong 5–6*giờ*.

AXIT OXALIC

Acidum oxalicum *Oxalic acid* *Oxalsaure*

$H_2C_2O_4.2H_2O$ TLPT 126,070

Tính chất

$H_2C_2O_4.2H_2O$ là những tinh thể hình lăng trụ không màu, khi để trên H_2SO_4 đặc hoặc đun nóng quá 30° thì mất nước kết tinh; gần 100°. Bị khan hóa hoàn toàn. Tan nhiều trong nước và rượu (19% *ở* 20°), khó tan trong các ete (1,4% *ở* 20°).

(*) Để tạp chất HNO_3 tự do thì lúc bão hoà xong nên cho vào bình hấp thụ một ít SO_2.

Bảng 57 – *Độ tan $H_2C_2O_4$ trong nước.*

t°C	$H_2C_2O_4$ %	t°C	$H_2C_2O_4$ %
0	3,42	50	23,9
10	5,73	60	30,7
20	8,69	70	37,9
30	12,5	80	45,8
40	17,7	90	54,5

Bảng 58 – *Trọng lượng riêng các dung dịch nước $H_2C_2O_4$ (ở 17,5°C)*

$H_2C_2O_4$ %	T.l. riêng	$H_2C_2O_4$ %	T.l. riêng
1	1,0035	6	1,0278
2	1,0082	7	1,0326
3	1,0132	8	1,0375
4	1,0181	9	1,0424
5	1,0231		

Axit oxalic khá mạnh; hằng số phân ly nhiệt động của nó:

$K_1 = 6,5.10^{-2}$; $K_2 = 6,1.10^{-5}$ ở 25°.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 5873–51, thành phẩm hạng *t.k.h.h* phải chứa ít nhất 99,8% $H_2C_2O_4.2H_2O$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $H_2C_2O_4.2H_2O$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,002	0,005	0,01
Chất không bay hơi	0,01	0,02	0,05
Clorua (Cl)	0,001	0,002	0,005
Sunfat (SO_4)	0,001	0,002	0,005

Kim loại nặng	0,0002	0,0005	0,001
Sắt (Fe)	0,0002	0,0005	0,002
Nitơ (N) tổng cộng chứa trong các nitrat và các muối amoni	0,001	0,002	0,005

Điều chế

1. Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t.* tiến hành như sau. Lắp ống sinh hàn ngược vào một bình cầu chứa 500*g* đường và 2,5*l* HNO_3 có t.l. riêng 1,25, đun sôi cho đến khi ngừng giải phóng nitơ oxyt. Rồi thay ống sinh hàn ngược bằng ống sinh hàn thẳng chưng cất nước và HNO_3 ra cho đến khi thể tích nước trong bình cầu còn 800–900*ml* và để nguội. Lọc hút axit oxalic vừa tách ra và kết tinh lại từ nước nóng để loại trừ NO_3. Muốn vậy, hòa tan 100*g* $H_2C_2O_4.2H_2O$ trong 150*ml* nước nóng(70°), lọc và để nguội đến 20° (*không thấp hơn!*), rồi lọc hút ngay. Rửa tinh thể với 20*ml* nước lạnh. Lượng thu được 70*g*.

Khi kết tinh lại axit oxalic dành cho những công việc đặc biệt (xác định trọng lượng nguyên tử) người ta dùng bình đựng bằng platin.

2. Để điều chế $H_2C_2O_4$ khan thì tán axit tinh thể thành bột mịn, giải thành lớp mỏng trên những đĩa sành hay tráng men và sấy trong tủ, sấy khoảng 2 giờ ở 98–99°, rồi để nguội trong bình hút ẩm chân không chứa $CaCl_2$. Cứ 100*g* $H_2C_2O_4.2H_2O$ sẽ thu được 69–70*g* axit khan.

3. Vừa đun nóng vừa hòa tan 250–260*g* axit oxalic kỹ thuật trước 500–600*ml* nước (phương pháp VTT). Thêm vào dung dịch đó 0,5*ml* H_2SO_4 và dung dịch $Ba(OH)_2$ đến khi kết tủa SO_4^{-} khi đó kết tủa $BaSO_4$ kéo theo tạp chất Pb^{2+}. Kiểm tra xem SO_4^{2-} còn không bằng cách cho nước lọc phản ứng với $BaCl_2$. Kiểm tra Ba^{2+} bằng phương pháp nhỏ giọt.

Sau khi kết tủa SO_4^{2} và Ba^{2+} thì đem đun nóng dung dịch, để yên 8–10 giờ và lọc. Làm bay hơi nước lọc (ở 80–85°) đến t.l. riêng 1,1, để nguội, lọc hút các tinh thể vừa tách ra và kết tinh lại từ nước. Lượng thu được 90*g*.

AXIT PECLORIC

Acidumperchloricum   *Perchloric acid*   *Ueberchlorsaure*
Acidumhyperchloricum   *perchlosaure*

$HClO_4$ TLPT 100,465

Tính chất

$HClO_4$ khan là một chất lỏng linh động, bốc khói mạnh, rất háo ẩm, có t.l. riêng lá 1,77. T chảy –112°, T sôi 39° với áp suất 50*mmHg.*

Rơi vào da sẽ làm bỏng và đau nhức. *Tiếp xúc với chất cháy (than, giấy, gỗ...) sẽ nổ mạnh.* Khi đun nóng, cũng như khi bảo quản (ngay cả trong tối) nó đều phạn hủy và nổ. *Vì axit, dễ gây ra nổ mạnh và những vết thương đau và khó lành. Nên khi sử dụng axit đó, phải thật thận trọng.* Làm việc với dung dịch nước của axit hoàn toàn không nguy hiểm.

Đem hòa tan trong một lượng nước tương đương (làm lạnh) axit sẽ đông đặc thành thể bột nhão tinh thể, gồm những hydrat $HClO_4.H_2O$ có Thoát chảy là 50°. Khi lượng nước nhiều hơn axit thì khi hòa tan phát ra tiếng rit, đầu tiên tạo ra dihydrat $HClO_4.H_2O$ tan vô hạn trong nước. $HClO_4$ là axit mạnh nhất trong số tất cả axit đã biết. Axit rất loãng có vị rất chua nhưng dễ chịu.

Khi chưng cất các dung dịch axit pecloric loãng thì đầu tiên nước bốc lên, rồi ở 203° thu được hydrat chứa gần 72% $HClO_4$. Axit đó bốc khói trong không khí, nhưng hoàn toàn bền. Không nên chưng axit khan dưới khí quyển; ở 50° nó chuyển thành màu đỏ thẫm, đun nóng tiếp nó có màu thẫm và trở nên không trong suốt. Ở 75° bắt đầu phân hủy; nhiệt độ dừng ở 92° một thời gian lâu, đồng thời hơi trắng đục và khí màu vàng thoát ra. Cùng lúc đó cho bình thu tụ lại một số giọt chất lỏng đỏ thẫm chứa 94,77% $HClO_4$, chất này đột nhiên nổ rất mạnh. Chất lỏng còn lại trong bình chứa 87,75% $HClO_4$ đông đặc thành những tinh thể trắng.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BHC 151–50, thành phẩm hạng tinh khiết phải có d_4^{20} nằm trong khoảng 1,19–1,22 và chứa ít nhất 30% $HClO_4$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong axit pecloric hạng *t.k.p.t*

lả (%):

Tạp chất	*t.k*
Chất không bay hơi	0,5
Clorua (Cl)	0,001
Sunfat (SO_4)	0,01
Sắt (Fe)	0,001

Điều chế



1. $NH_4ClO_4 + HNO_3 + 2HCl = HClO_4 + N_2 + Cl_2 + 3H_2O$

Để điều chế dung dịch 70% $HClO_4$ tinh khiết thì bỏ 500*g* NH_4ClO_4 vào một bình cầu dung tích 2*l*, thêm 600*ml* nước, 400*g* HNO_3 (*tinh khiết*, t.l. riêng 1,4) và đun sôi mạnh. Lấy một phễu nhỏ giọt cho đầu dưới gần sát chất lỏng, đổ vào phễu 105*g* HCl (*tinh khiết*, t.l. riêng 1,19) pha với 400–500*ml* nước, rồi cho chảy xuống bình, đầu tiên nhanh, đến cuối cùng thì chậm hơn (trong khoảng 25*ph*). Trong thời gian chảy, chất lỏng trong bình phải sôi mạnh. Đun sôi dung dịch trong vòng một *giờ*, thỉnh thoảng thêm nước bù vào lượng bay hơi, rồi rót sang một bát sứ lớn và làm bay hơi nhanh cho đến khi xuất hiện hơi $HClO_4$ nặng, màu trắng.

Trong thời gian đun bay hơi $HClO_4$, nhất thiết phải giữ không để các chất hữu cơ: giấy, gỗ, cao su... rơi vào dung dịch (nổ rất nguy hiểm!).

Axit thu được không lẫn NH_4^+ nhưng vẫn còn chứa một lượng nào đó HNO_3. Để loại trừ chất này lại thêm một lượng nhỏ axit clohydric (*tinh khiết*) và lại làm bay hơi cho đến khi xuất hiện hơi trắng. Axit còn lại ứng với dihydrat $HClO_4.H_2O$.

Để điều chế thành phẩm hoàn toàn tinh khiết thì đem chưng cất axit trong chân không là tốt nhất. Muốn vậy, dùng bình cầu kích cỡ 1*l*, lắp ống sinh hàn nhám (*h.20*). Ống nhánh giữa bình và ống sinh hàn phải dài ít nhất 40*cm* đủ để không khí làm nguội bớt (nếu không, ống nối của ống sinh hàn có thể bị vỡ). Cổ bình kéo dài thêm để cct kẹp nhiệt kế trong đó qua một đoạn ống cao su. Do hơi $HClO_4$ có tính ăn mòn mạnh nên cao su phải nằm cách ống nhánh thoát khí ít nhất là 20*cm*. Đầu dưới ống nối của ống

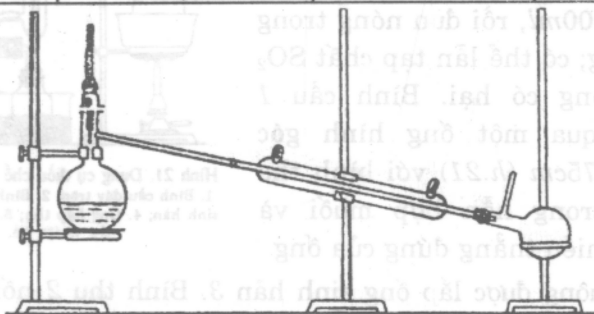
sinh hàn được lắp với bình thu qua nút cao su. Tiến hành chưng cất trong dụng cụ nhám thì tốt hơn. Để tránh lắc mạnh người ta bỏ vào bình cầu những ống mao dẫn bằng thủy tinh.

Bảng 59 – *Trọng lượng riêng các dung dịch nước* $HClO_4$

T.l. riêng	$HClO_4$ %	T.l. riêng	$HClO_4$ %
1,005	1,00	1,175	26,20
1,010	1,90	1,180	26,82
1,015	2,77	1,185	27,44
1,020	3,61	1,190	28,05
1,025	4,43	1,195	28,66
1,030	5,25	1,200	29,26
1,035	6,07	1,205	29,86
1,040	6,88	1,210	30,45
1,045	7,68	1,215	31,04
1,050	8,48	1,220	31,61
1,055	9,28	1,225	32,18
1,060	10,06	1,230	32,74
1,065	10,83	1,235	33,29
1,070	11,58	1,240	33,85
1,075	12,33	1,245	34,40
1,080	13,08	1,250	34,95
1,085	13,83	1,255	35,49
1,090	14,56	1,260	36,03
1,095	15,28	1,265	36,56
1,100	16,00	1,270	37,08
1,105	16,72	1,275	37,60
1,110	17,45	1,280	38,10
1,115	18,16	1,285	38,60
1,120	18,88	1,290	39,10

T.l. riêng	$HClO_4$ %	T.l. riêng	$HClO_4$ %
1,125	19,57	1,295	39,60
1,130	20,26	1,300	40,10
1,135	20,95	1,305	40,59
1,140	21,64	1,310	41,08
1,145	22,32	1,315	41,56
1,150	22,99	1,320	42,02
1,155	23,65	1,325	42,49
1,160	24,30	1,330	42,97
1,165	24,94	1,335	43,43
1,170	25,57	1,340	43,89
1,345	44,35	1,515	58,17
1,350	44,81	1,520	58,54
1,355	45,26	1,525	58,91
1,360	45,71	1,530	59,28
1,365	46,16	1,535	59,66
1,370	46,61	1,540	60,40
1,375	47,05	1,545	60,41
1,380	47,49	1,550	60,78
1,385	47,93	1,555	61,15
1,390	48,37	1,560	61,52
1,395	48,80	1,565	61,89
1,400	49,23	1,570	62,26
1,405	49,68	1,575	62,63
1,410	50,10	1,580	63,00
1,415	50,51	1,585	63,37
1,420	50,91	1,590	63,74
1,425	51,31	1,595	64,12
1,430	51,71	1,600	64,50

T.l. riêng	$HClO_4$ %	T.l. riêng	$HClO_4$ %
1,435	52,11	1,605	64,88
1,440	52,51	1,610	65,26
1,445	52,91	1,615	65,63
1,450	53,31	1,620	66,01
1,455	53,71	1,625	66,39
1,460	54,11	1,630	66,76
1,465	54,30	1,635	67,13
1,470	54,49	1,640	57,51
1,475	55,18	1,645	67,89
1,480	55,56	1,650	68,26
1,485	55,95	1,655	68,64
1,490	56,32	1,660	69,02
1,495	56,69	1,665	69,40
1,500	57,06	1,670	67,77
1,505	57,44	1,675	70,15
1,510	57,81		



Hình 20. Dụng cụ chưng $HClO_4$.

Dùng dụng cụ đó có thể dễ dàng chưng cất đến 500g axit trong vòng một giờ. Chất lỏng cất được có chứa một ít Cl_2 và Cl_2O, tách chúng bằng cách đun nhẹ và thổi không khí qua.

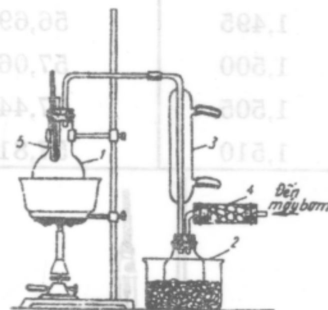
2. Theo phương pháp khác $HClO_4$ 70% được điều chế như sau:

Vừa khuấy liên tục 260*ml* axit clohydric (*tinh khiết*, t.l. riêng 1,19) vừa thêm vào đó (*làm trong tủ hút*) từng lượng nhỏ cho đến khi hết 130*g* $NaClO_4$. để yên hỗn hợp vài giờ, thỉnh thoảng lại khuấy, rồi lọc hút qua phễu thủy tinh, rửa NaCl khỏi kết tủa bằng 30–40*ml* axit clohydric. Làm bay hơi nước lọc cùng với các nước rửa trong bát sứ đặt trong tủ hút cho đến khi hết Cl^- (thử với $AgNO_3$). Khi đó thường xuất hiện hơi $HClO_4$ trắng đục.

Làm nguội dung dịch, lọc bỏ một lượng nhỏ $NaClO_4$ không phân hủy qua phễu thủy tinh đáy xốp và thu được gần 150*g* axit pecloric thô có t.l. riêng 1,6.

Để tinh chế người ta đem chưng cất axit trong chân không dưới 15–20*mmHg* trong dụng cụ nhám. Ở 48-54° nước bốc hơi lên chứa những axit pecloric; ở 107–111° thu được $NaClO_4$ 70–72%. Còn nếu không loại riêng phân đoạn nước ra thì thu được gần 220–230*g* $NaClO_4$ (5%.

3. Để điều chế axit khan, đem trộn một hỗn hợp gồm 50*g* $KClO_4$ (*tinh khiết*) với 150–175*ml* H_2SO_4 96–97% (*tinh khiết*) trong bình cầu dung tích 300*ml*, rồi đun nóng trong chân không; có thể lẫn tạp chất SO_2 nhưng không có hại. Bình cầu *1* được nối qua một ống hình góc vuông dài 75*cm* (*h.21*) với bình thu *2* nhúng trong hỗn hợp muối và nước đá. Chiều thẳng đứng của ống hình góc vuông được lắp ống sinh hàn *3*. Bình thu *2* nối với bơm hút bằng nước. Khi dùng bơm hút bằng dầu thì giữa nó và bình thu lắp thêm ống *4* nạp đầy KOH hay NaOH rắn. Nối những bộ phận của máy giữa bình cầu và ống KOH qua những nút bằng amiăng có phết thủy tinh lỏng, điều đó đảm bảo chỗ nối được chắc, ngay cả khi người ta dùng dụng cụ để chưng cất trong chân không.



Hình 21. Dụng cụ điều chế $HClO_4$ khan.
1. Bình cầu đáy tròn; 2. Bình thu; 3. Ống sinh hàn; 4. Ống hấp thụ; 5. Ống nghiệm lắp nhiệt kế.

Những nút đó được chế tạo như sau: chẳng hạn để nối ống

sinh hàn với bình thu thì phết thủy tinh lỏng đặc sệt vào đầu ống, rồi lấy một giải cacton amiăng, mỏng rộng gần 25*mm* quấn xung quanh cho tới độ dày cần thiết. Thấm đầu giải và toàn bộ nút bằng một ít thủy tinh lỏng nữa. Sau 10–20*ph* làm khô là nút có thể đem dùng được. Quấn chặt (dùng thủy tinh lỏng) amiăng vào ống hình góc vuông cùng với ống nghiệm 5 có cắm nhiệt kế. Còn nếu dùng dụng cụ nhám thì tốt hơn (*không bôi mỡ, nếu không nó có thể nổ*).

Đun nóng bình cầu trên nồi cách dầu đến 135–145° dưới áp suất 50–70*mmHg;* khi đó sẽ thu được $HClO_4$. tăng dần nhiệt độ của nồi tới 160–190°, đồng thời phải đặt nồi sao cho mặt thoáng của dầu thấp hơn mức axit trong bình. Sau 1,5–2 giờ thì ngưng chưng cất. Thu được 22–24*g* $HClO_4$ có màu hơi vàng do lẫn clo dioxyt và có chứa gần 1% H_2SO_4 và đôi khi cả những vết clo nữa.

Để tinh chế, ngay lúc đó đem axit chưng cất hai lần trong chân không bằng dụng cụ đậy nút amiăng hay nút nhám. Khi đun nóng trên nồi cách thủy đên 45–65° và dưới áp suất 50–70*mmHg* thì axit khan sẽ chuyển sang bình thu còn H_2SO_4 và một lượng nào đó hydrat $HClO_4.H_2O$ còn lại trong bình. Thu được 18–21g axit tinh khiết không màu.

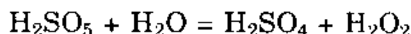
Axit khan cần đem dùng ngay; không thể giữ nó lâu ngay cả trong chỗ tối và lạnh.

AXIT PEMONOSUNFURIC

Peroxymonosulfuric acid		*Sulfomonopersaure* *Caroschesaure*
H_2SO_5	TLPT	114,082

Tính chất

Người ta chỉ biết axit pemonosunfuric trong dung dịch. Dung dịch của nước axit đó dần dần thủy phân tạo ra H_2SO_4 và H_2O_2.

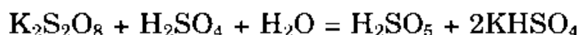


$$H_2SO_5 + H_2O = H_2SO_4 + H_2O_2$$

Những dung dịch trong các axit sunfuric và photphoric bền hơn.

Khi pha với $Ba(OH)_2$ nó sẽ phân hủy tức khắc. So với axit peroxydisunfuric ($K_2S_2O_8$) axit pemonisunfuric bền hơn trong các dung dịch axit và kém bền hơn trong các dung dịch trung tính và kiềm.

Điều chế



$$K_2S_2O_8 + H_2SO_4 + H_2O = H_2SO_5 + 2KHSO_4$$

Dung dịch bền của axit pemonosunfuric (chứa H_3PO_4) được điều chế theo cách sau đây: nghiền 10*g* kali pesunfat $K_2S_2O_8$ (*tinh khiết*) và để yên hỗn hợp trong một giờ. Mặc dù trong thời gian đó không phải tất cả lượng pesunfat đã phản ứng hết, vẫn không thể để hỗn hợp lâu hơn được, vì để lâu H_2SO_4 đặc sẽ gây ra sự phân hủy và giải phóng O_2 và O_3. Rót hỗn hợp lên nước đá (1–1,2*kg*) và thêm dung dịch 2–3% $Ba(H_2PO_4)_2$ đến khi hết kết tủa $BaSO_4$ thoát ra(*) (thể tích chung là 1,5*l*).

Đem lọc hút dung dịch chứa một lượng Ba^{2+} nào đó khỏi $BaSO_4$ trên phễu thủy tinh có đáy xốp và thổi không khí qua đó để đuổi hết mùi ozon. Dung dịch loãng thu được chứa axit pemonosunfuric (và H_3PO_4 dùng làm chất ổn định) rất bền và mãi vài tháng sau mới tách ra những vết $BaSO_4$.

AXIT PEIODIC

Acidum Perjodicum	*Periodic acid*	*Perjodsaure* *Ueberjodsaure*

$HIO_4.2H_2O$ hay H_5IO_6 TLPT 227,95

Tính chất

Người ta không điều chế được axit peiodic khan có thành phần HIO_4.

Axit thu được theo phương pháp trình bày dưới đây ứng với công thức HIO_4. $2H_2O$ (hay H_5IO_6). Nó kết tinh thành những

---

(*) Để điều chế Ba(H2PO4)2 thêm một lượng H3PO4 đã tính vào dung dịch barit đặc nóng.

hình lăng trụ không màu, nóng chảy ở 140°, đồng thời bị phân hủy một phần.

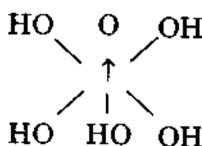
Hút ẩm mạnh và dễ tan trong nước. Dung dịch hóa thành màu vàng khi để ngoài không khí và sắc mùi ozon. Axit tan trong rượu; khó tan trong ete. Hằng số phân ly $K = 2,3.10^{-2}$.

Người ta không điều chế được HIO_4 khan.

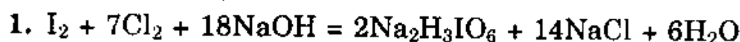
Bảng 60 – *Tỷ trọng các dung dịch nước* $HIO_4.2H_2O$

$HIO_4.2H_2O$ %	d_4^{17}	$HIO_4.2H_2O$ %	d_4^{17}
3,8	1,0288	24,0	1,2165
7,3	1,0570	38,7	1,4008
13,7	1,1121		

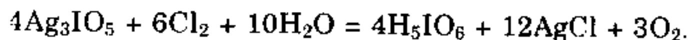
Tạo ra hai kiểu muối Me^IIO_4 và $Me_2^IH_3IO_6$. theo những dữ kiện mới nhất thì trong phân tử H_5IO_6 có một liên kết bán cực và người ta mô tả cấu tạo của nó như sau:



Điều chế


1. $I_2 + 7Cl_2 + 18NaOH = 2Na_2H_3IO_6 + 14NaCl + 6H_2O$


$Na_2H_3IO_6 + 3AgNO_3 = Ag_3IO_5 + 2NaNO_3 + HNO_3 + H_2O$


$4Ag_3IO_5 + 6Cl_2 + 10H_2O = 4H_5IO_6 + 12AgCl + 3O_2$.

Hòa tan 12,7*g* iot trong 600*g* dung dịch NaOH (*tinh khiết*) 10%, đun dung dịch đến sôi và cho sục vào đó một dòng khí clo mạnh *(trong tủ hút)*. Nếu bắt đầu thấy nổ lục bục do tạo ra kết tủa thì đưa ngọn lửa ra xa và cho clo qua đến khi kết tủa trắng $Na_2H_3IO_6$ không còn lắng xuống nữa.

Rửa kết tủa bằng nước lạnh và sấy khô trong tủ sấy ở 90–100°. Thu được gần 22*g* muối của natri (80% theo lý thuyết).

Trộn muối vào một lượng dư nước; thêm dung dịch đặc chứa 51g $AgNO_3$ (*tinh khiết*) đun chất lỏng lên, lọc nóng và rửa kết tủa peiodat Ag_3IO_5 bằng nước. Trộn muối bạc còn đang ướt với một ít nước và vừa khuấy vừa cho clo sục vào đến khi kết tủa trở nên gần trắng. Lọc bỏ bạc clorua vừa tạo ra, cô nước lọc trên nồi cách thủy và đặt vào bình hút ẩm chứa H_2SO_4.

2. Phương pháp đơn gián hơn để điều chế H_5IO_6 là cho dung dịch nước KIO_4 6% nóng đi qua cột chứa cationit KY –2 ở dạng H^+. Cô dung dịch H_5IO_6 thu được và kết tinh như ở điểm *1*.

AXIT PHOTPHOMOLYPDIC

Acidum Phosphormolybdaenicum — *Phosphomolybdic acid* — *Phosphormolybdansaure*

$H_7[P(Mo_2O_7)_6]_xH_2O$ TLPT 1861,49

Tính chất

$H_7[P(Mo_2O_7)_6]_xH_2O$ là những hình lăng trụ tam tà màu vàng óng ánh, dễ tan trong nước. Nên dựng thành phẩm trong những bình màu thẫm đậy nút nhám.

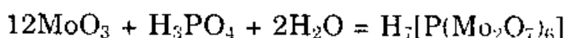
Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm axit photphomolypdic (theo ĐKKTLK 4223–53) là (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,009	0,01	0,02
Sunfat (SO_4)	0,01	0,02	0,04
Nitrat (NO_3)	0,005	0,01	0,02
Clorua (Cl)	0,01	0,02	0,04
Canxi (Ca)	0,005	0,01	0,015
Sắt (Fe)	0,001	0,003	0,005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001	0,002	0,005

Ngoài ra phải tiến hành kiểm tra *hàm lượng amoniac* trong thành phẩm như sẽ mô tả đối với axit photphovonfamic.

Điều chế



$$12MoO_3 + H_3PO_4 + 2H_2O = H_7[P(Mo_2O_7)_6]$$

1. Để điều chế thành phẩm *t.k.p.t.* người ta đun sôi 80*g* MoO (*tinh khiết*) 250*ml* nước và 5*ml* H_3PO_4 (*tinh khiết*, t.l. riêng 1,75) trong một bình cầu đáy tròn trong ba giờ, thỉnh thoảng lại lắc và thêm nước vào lượng đã bay hơi. Làm nguội dung dịch màu vàng thu được, để yên và lọc (cặn MoO_3 có thể dùng cho lần tổng hợp sau).

Dung dịch của hai lần chế hóa (thể tích chung gần 500*ml*) được tập trung lại, chuyển vào một phễu chiết lớn. Mặt khác, lấy 200*ml* ete rửa với nước rồi làm khan, xong chưng cất và làm lạnh bằng nước đá (*cấm lửa!*). thêm 200*ml* ete đó vào phễu chiết và lắc liên tục vừa nhỏ thêm dần từng lượng nhỏ một cho hết 10*ml* axit clohydric (*tinh khiết*, t.l. riêng 1,19). Khi để yên chất lỏng sẽ tách thành ba lớp. Lớp dưới (eterat của axit photphomolypdic) có thể tích gần 70*ml*, chuyển nó sang bình cất nhỏ và chưng trên nồi cách thủy (*cấm lửa!*) để tách ete ra. Sau khi chưng xong, cứ để bình trên nồi cách thủy đun sôi một giờ nữa, rồi chuyển dung dịch có màu lục xanh lẫm vào bát sứ.

Khi đã đun nguội, lọc hút tinh thể (gần 60*g*), hòa tan trong 59*ml* nước nóng và sau khi nguội thì thêm 3,5–4*ml* H_2O_3 30% hay HNO_3 (*tinh khiết*, t.l. riêng 1,38).

Sau khi để yên nửa giờ, dung dịch phải trở nên vàng, nếu không phải thêm vài giọt H_2O_2 3% nữa đến khi mất màu lục. Lọc dung dịch nếu thấy cần và làm bay hơi (trong chân không thì tốt hơn) cho đến khi một lượng lớn tinh thể được tách ra. Lọc hút để lấy tinh thể và sấy khô ở 35–40°. Thu được gần 55*g*.

Nếu thành phẩm có lẫn Cl^- thì nên đem kết tinh lại với 50*ml* nước.

2. Dùng phương pháp sau đây có thể điều chế được thành phẩm hạng *t.k.p.t* mà không dùng đến ete (phương pháp VTT). Lắp ráp máy khuấy và ống sinh hàn ngược vào một bình cầu chứa 500*ml* nước, 640*g* MoO_3 (nhiều hơn bốn lần theo lý thuyết và 9,1*g* H_3PO_4 (tính với loại axit 100%) rồi vừa khuấy vừa đun

sôi hỗn hợp trong vòng hai giờ. Dung dịch phải có màu vàng đẹp; nếu xuất hiện màu lục thì thêm vài giọt H_2O_2. Để nguội hỗn hợp, lọc bỏ MoO_3 còn dư, làm bay hơi đến có váng, để nguội, lọc hút để lấy tinh thể và phơi khô ngoài không khí trong hai giờ. Thu được gần 120*g* thành phẩm có hàm lượng nước 20%. Hiệu suất 75% tính theo lượng MoO_3 đã tham gia phản ứng.

AXIT PHOTPHORIC

(axit orthophotphoric)

Acidum Phosphoricum	*Phosphoric acid Orthophosphorsaure*	*Phosphorsaure Orthophosphorsaure*

H_3PO_4 TLPT 97,999

Tính chất

H_3PO_4 là những tinh thể hình trụ có Thoát chảy 41,75°. Ở trạng thái lỏng rất có khuynh hướng chậm đông và là một chất lỏng thể sirô không màu, có t.l. riêng 1,88, không mùi. Dễ tan trong nước và rượu, không độc. Kết tinh từ các dung dịch có t.l. riêng 1,75–1,85, khi cho mồi vào thì dễ kết tinh. Khi đun nóng tới 150° axit photphoric không đạt tới 100% hàm lượng H_3PO_4, mà bắt đầu mất nước liên kết, chuyển thành $H_4P_2O_7$ và sau đó chuyển thành HPO_3.

Axit photphoric đứng trung gian giữa các axit mạnh và yếu. Các hằng số phân ly nhiệt động của nó ở 25°: $K_1 = 7{,}51.10^{-3}$, $K_2 = 6{,}23.10^{-}$, $K_3 = 4{,}8.10^{-13}$. Hydrat $H_3PO_4 . 1/2H_2O$ cũng có thể thoát ra thành những tinh thể nhỏ màu trắng, rất hóa ẩm, có T chảy 29,35°.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 6552–53, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 88% H_3PO_4, thành phẩm hạng *tinh khiết* chứa 87,5%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Clorua (Cl)	0,0002	1,0005
Sunfat (SO_4)	0,0001	1,002
Natrat (NO_3)	0,0005	1,001
Sắt (Fe)	0,001	1,002
Kim loại nặng của nhóm H_2S	0,0005	1,001
Kim loại nặng của nhóm H_2S	0,0005	1,001
Asen (As)	0,0001	1,0002
Kim loại nặng nhóm kiềm thổ	0,0001	1,001
Axit bay hơi (CH_3COOH)	0,0015	1,0015
Các muối amoni (NH_4)	0,002	1,004

Bảng 61 – *Trọng lượng riêng của các dung dịch nước H_3PO_4*

T.l. riêng	H_3PO_4 %	H_3PO_4 %	T.l. riêng	H_3PO_4 %	H_3PO_4 %
1,0054	1	0,726	1,1962	31	22,506
1,0109	2	1,452	1,2036	32	23,232
1,0164	3	2,178	1,2111	33	23,958
1,0220	4	2,904	1,2186	34	24,684
1,0276	5	3,630	1,2262	35	25,410
1,0333	6	4,356	1,2338	36	26,136
1,0390	7	5,082	1,2415	37	26,862
1,0449	8	5,808	1,2493	38	27,588
1,0508	9	6,534	1,2572	39	28,341
1,0567	10	7,260	1,2651	40	29,040
1,0627	11	7,986	1,2731	41	29,766
1,0688	12	8,712	1,2812	42	30,492
1,0749	13	9,438	1,2894	43	31,218
1,0811	14	10,164	1,2976	44	31,944

T.l. riêng	H_3PO_4 %	H_3PO_4 %	T.l. riêng	H_3PO_4 %	H_3PO_4 %
1,0874	15	10,890	1,3059	45	32,670
1,0937	16	11,616	1,3143	46	33,496
1,1001	17	12,342	1,3227	47	34,222
1,1065	18	13,068	1,2213	48	34,948
1,1130	19	13,794	1,3399	49	35,674
1,1196	20	14,520	1,3468	50	36,400
1,1262	21	15,246	1,3573	51	37,126
1,1329	22	15,972	1,3661	52	37,851
1,1397	23	16,698	1,3750	53	38,572
1,1465	24	17,424	1,3840	54	39,304
1,1534	25	18,150	1,3931	55	40,080
1,1604	26	18,876	1,4022	56	40,756
1,1674	27	19,602	1,4114	57	41,482
1,1745	28	20,328	1,4207	58	42,208
1,1817	29	21,054	1,4301	59	42,934
1,1889	30	21,780	1,4395	60	43,660

Ngoài ra phải tiến hành kiểm tra như sau:

Hàm lượng các chất khử được $KMnO_4$.

Hòa tan 17 ± 0,01*g* thành phẩm trong 20*ml* nước, thêm 2*ml* dung dịch 0,01*N* kali pemanganat, đun đến sôi và giữ trên nồi cách thủy 10*ph*. Màu hồng phải mất đi trong vòng 10*ph*.

2. Hàm lượng của axit metaphotphoric (HPO_3).

Hòa tan 1*g* thành phẩm thành 5*ml* dung dịch, đổ sang ống hình trụ, thêm 5*ml* nước, 5*ml* dung dịch anbumin và khuấy những không lắc. Dung dịch phải trong suốt. Để điều chế dung dịch anbômin như sau: lắc kỵ 5*g* anbumin với 250*g* nước trong vòng 10*ph* rồi lọc. Có thể dùng lòng trắng trứng gà thay cho dung dịch anbumin. Trộn lòng trắng với nước sao cho thu được dung dịch 20%.

Điều chế

1. Nạp 127*g* photpho vàng, 1400*ml* HNO_3, (*tinh khiết*, t.l riêng 1,2) vào một bình cổ cong nối với bình ngưng và đun cẩn thận trong tủ hút. *T.l. riêng của HNO_3k thể vượt 1,2 để tránh nổ nguy hiểm.* Còn khi dùng HNO_3 có t.l. riêng 1,18 thì phản ứng lại quá chậm.

Photpho chảy ra và sau đó phản ứng tiến hành êm dịu. Sau 10–12 giờ, khi photpho hoàn toàn hòa tan, làm bay hơi dung dịch trong bát sứ. Đến khi bay hết HNO_3 (thử với $FeSO_4$ và H_2SO_4), khi đó nhiệt độ không được vượt quá 188°. Cũng cần xác nhận là không có axit photphoro (dung dịch $HgCl_2$ không được tạo ra kết tủa đen với dung dịch đem thử) nếu không thì phải thêm nó một ít HNO_3 bốc khói nữa và tiếp tục cho bay hơi.

Đun nóng dung dịch thu được và cho sục H_2S vào đến khi kết tủa hết asen, pha loãng với nước, lọc và lại làm bay hơi chậm cho đến khi nhiệt độ chất lỏng lên tới 160°. Thành phẩm hầu như là H_3PO_4 100%

2. Hòa tan 73*g* Na_2HPO_4 $12H_2O$ (*tinh khiết*) trong 460*ml* nước, làm lạnh và bão hòa dung dịch bằng hydro clorua đên khi thu được chất lỏng bốc khói. NaCl thoát ra gần như không tan trong dung dịch bão hòa HCl. Lọc và làm bay hơi nước lọc đến khi thu được thể bay hơi đặc sệt. Làm lạnh chất lỏng, thêm một thể tích tương đương rượu tuyệt đối và lọc bỏ NaCl tinh thể thoát ra. Từ từ chưng cất rượu khỏi nước lọc. Đem thử độ tinh khiết của axit photphoric thu được ở thể sirô và trong trường hợp cần thiết thì tinh chế theo phương pháp *3*. Đôi khi thành phẩm có màu nâu do lẫn các tạp chất hữu cơ.

3. Để tic khỏi As nt bão hòa axit 80% (*kỹ thuật,* t.l. riêng 1,65) bằng HCl trong vòng 30*ph*. Thêm 40–50% nước dihydro sunfua theo thể tích và lại bão hòa HCl trong vòng 2 giờ. Sau một ngày đêm đem lọc hút kết tủa, đun nóng nước lọc và thêm vài giọt HNO_3 vào, rồi làm bay hơi trên nồi cách thủy để đuổi HCl. Bằng cách đó có thể điều chế được H_3PO_4 có t.l. riêng 1,90, chứa cả thảy 0,0002%Cl và 0,00002% As.

4. Để tinh chế axit photphoric (*k.thuật*) khỏi As và Pb thì phương pháp điện phân là phương pháp có tính chất thực tế hơn cả. Pha loãng axit đến 70–75%, thêm CuO (ít nhất phải nhiều lượng As năm lần) và điện phân dung dịch, anot bằng platin và catot bằng đồng, giữ nhiệt độ của chất điện giải ở gần 50°. Mật độ dòng ở anot phải là 0,5 – $1A/cm^2$, ở catot là 0,008–0,01 A/cm^2. Muốn tách As (dưới dạng Cu_3As) trong 1*kg* axit thì cần phải 10–12*A giờ;* sau đó Pb bắt đầu kết tủa. Sau 15–20 giờ thì ngừng điện phân và lọc dung dịch qua phễu thủy tinh đáy xốp. Lượng điện tiêu thụ là 0,07–0,09*kWh* cho 1*kg* axit. H_3PO_4 thu được như vậy chứa một lượng Pb nhỏ hơn 5.10^{-5}%.

AXIT PHOTPHORƠ

Acidum Phosphorosum	*Phosphorous acid*	*Phosphorige saure*

H_3PO_3 TLPT 81,999

Tính chất

H_3PO_3 là những tinh thể không màu có t.l. riêng 1,65, chảy rữa ngoài không khí. Thoát chảy 74,4°, trên 160° phân hủy theo phương trình:



$$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3$$

Rất dễ tan trong nước: trong 100*ml* nước ở 0° hòa tan 75,58*g* H_3PO_3, ở 30° hòa tan 84,12. H_3PO_3 là một axit hai nấc, các hằng số phân ly của nó ở 25°: $K_1 = 1,6.10^{-2}$; $K_2 = 7.10^{-7}$. Là một chất khử mạnh, giải phóng các kim loại tự do ra khỏi muối của Hg^{2+} và Ag^+.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BĐD Những° 518–41, thành phẩm hạng *t.k.h.h* phải chứa ít nhất 97% H_3PO_3, hạng *tinh khiết* chứa ít nhất 95%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm H_3PO_3 như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,02	0,05
H_3PO_4	2,0	3,0
Clorua (Cl)	0,002	0,005
Sắt (Fe)	0,002	0,005

Điều chế

Để điều chế thành phẩm *t.k.p.t* lấy một bát sứ cỡ 1*l* chứa 500*ml* nước cất, ướp lạnh bằng nước đá và lắp vào đó một máy khuấy, rồi vừa khuấy (đũa khuấy phải sát gần đáy) vừa nhỏ vào cốc từng giọt cho đến hết 100*g* PCl_3 vừa điều chế có T sôi 74–76°. Khi phản ứng xong có thể thôi làm lạnh.

Lọc dung dịch nếu có vẩn đục, rồi làm bay hơi nước lọc ở nhiệt độ dưới 140° đến khi còn 1/3 thể tích (nghĩa là đuổi hết HCl). Làm lạnh đến 60–65°, cho tinh chế vào làm mồi, rồi vừa khuấy vừa làm lạnh. Toàn bộ khối chất 63*g* kết tinh.

Để điều chế thành phẩm tinh khiết hơn thì hòa tan 10*g* H_3PO_3 trong 3,5*ml* nước rồi trộn 53*g* H_3PO_3 còn lại vào dung dịch này. Khuấy kỹ, lọc hút các tinh thể rồi đựng vào nồi có nút nhám. Thu được 40*g* (67%).

AXIT PYROPHOTPHORIC

Acidum pyrophosphoricum	*Pyrophosphoric acid*	*Pyrophosphor–saure*

$H_4P_2O_7$ (*) TLPT 177,982

Tính chất

$H_4P_2O_7$ là một khối không màu giống thủy tinh. Khi lạnh dung dịch nước khá ổn định, đem đun sôi với HNO_3 thì nhanh chóng chuyển thành H_3PO_4. độ mạnh của axit pyrophotphoric được đặc trưng là những hằng số phân ly:

(*) Có những chỉ dẫn nói rằng. H_4P2O_7 tồn tại ở hai dạng đồng phân.

$K_1 = 1.10^{-1}$; $K_2 = 3.10^{-2}$; $K_3 = 2.10^{-6}$; $K_4 = 6.10^{-9}$. $H_4P_2O_7$ chỉ tạo ra hai kiểu muối của $H_4P_2O_7$ đều độc.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 5653–05, thành phẩm *tinh khiết* phải chứa ít 50% $H_4P_2O_7$, còn chủ yếu phải là H_3PO_4.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $H_4P_2O_7$ hạng *tinh khiết* như sau (%):

Clorua (Cl)	0,002
Sắt (Fe)	0,003

Ngoài ra, phải tiến hành kiểm tra thành phẩm như sau:

1. *Các sunfat.* Rốt 10*ml* axit clohydric có t.l. riêng 1,19 vào dung dịch chứa 5*g* thành phẩm trong 25*ml* nước, pha đến 100*ml*, đun sôi thêm 5*ml* dung dịch $BaCl_2$ và đun ở 60–70° trong hai giờ. Dung dịch phải không đục.

2. *Axit metaphotphoric.* Pha 5*ml* dung dịch anbumin (hay protein) vừa điều chế được vào một dung dịch chứa 1*g* thành phẩm trong 5*ml* nước và trộn đều nhưng không lắc. Dung dịch phải trong suốt.

Điều chế dung dịch anbumin như sau: trộn 2*g* anbumin với 100*ml* nước, lắc, rồi lọc. Có thể lọc lòng trắng trứng gà tươi thay cho anbumin, hòa tan nó vào một lượng nước nhiều gấp bốn lần (không lắc).

Điều chế

1. Để điều chế thành phẩm dùng làm thuốc thử, người ta dùng phương pháp sau đây: lấy một chén platin để vào khung tam giác bằng sứ đặt trên miệng lò nung, rót H_3PO_4 (*tinh khiết*, t.l. riêng 1,7) vào chén đó và đun sôi ở 250° trong khoảng 6–7 giờ, cho đến khi lấy mẫu thử hòa tan vào nước và trung hòa bằng NH_4OH, nhỏ $AgNO_3$ vào thì thoát ra một kết tủa trắng tinh ($Ag_4P_2O_7$) chứ không phải hơi vàng (ẩn Ag_3PO_4).

Cũng có thể kiểm tra quá trình khan hóa bằng cách xác định hàm lượng $H_4P_2O_7$ trong thành phẩm. Muốn vậy đem hòa tan

một lượng cân chính xác trong khoảng 0,2–0,3*g* vào 50*ml* nước trong bình cầu cỡ 150*ml*, thêm năm giọt bromphenol chàm và dùng NaOH 0,1*N* chuẩn đến khi dung dịch chuyển từ màu vàng sang màu lam nền tím. Rồi thêm 15*ml* $ZnSO_4$ 1*N*, khuấy đều và lại chuẩn bằng NaOH 0,1*N* đến khi màu chuyển từ vang sang lam nền tím. Thể tích NaOH lấy cho đợt chuẩn thứ hai tương ứng với hàm lượng $H_4P_2O_7$, 1*ml* NaOH 0,1*N* ~ 0,0089*g* $H_4P_2O_7$.

Để nguội thành phẩm trong bình hút ẩm tới 50–60° và rót vào lọ lúc đang còn ẩm (nếu không chất lỏng sẽ trở nên quá nhớt).

Cứ 625*g* H_3PO_4 có t.l. riêng 1,7 sẽ thu được 500*g* thành phẩm chứa 52–55% $H_4P_2O_7$.

2. Cũng có thể điều chế axit pyrophotphoric bằng cách thêm anhydrit photphoric vào axit orthophotphoric:



$$4H_4PO_4 + P_2O_5 = 3H_4P_2O_7$$

Đun nóng, khuấy mạnh và thêm 95–100*g* P_2O_5 (từng lượng 3–5*g* một) vào 100*g* H_3PO_4 (t.l. riêng 1,70). Dung dịch phải trọng suốt, nếu không thì đun nóng lên 80–100°.

Phân tích axit thu được; hàm lượng P_2O_5 phải đạt 79,8 + 0,2% (nếu hàm lượng khác đi, thì thêm một lượng P_2O_5 hoặc nước đã tính trước). Để yên dung dịch một vài ngày ở lạnh cho kết tinh, sau đó đem lọc. Chất tinh thể thu được chứa 85–95% $H_4P_2O_7$; nước cái chứa H_3PO_4. HPO_3 và $H_5P_3O_{10}$.

AXIT PYROSUNFURIC

Acidum Pyrosulfuricum	*Pyrosulfuric acid*	*Pyroschwefelsaure*

$H_4P_2O_7$ TLPT 178,148

Tính chất

$H_4P_2O_7$ là khối tinh thể trong suốt, bốc khói ngoài không khí. Thoát chảy 35°. Khi đun nóng phân hủy thành SO_3 và H_2SO_4. axit sunfuric bốc khói thị trường (*oleum*) là hỗn hợp chứa những lượng thay đổi H_2SO_4 và $H_4P_2O_7$.

Bảng 62 – *Hàm lượng SO_3 trong axit sunfuric bốc khói*

SO_3 Tổng cộng %	H_2SO_4 %	SO_3 bốc lên %	SO_3 Tổng cộng %	H_2SO_4 %	SO_3 bốc lên %
81,6	100	0	82,9	93	7
81,8	99	1	83,1	92	8
82,0	98	2	83,3	91	9
82,2	97	3	83,5	90	10
82,4	96	4	83,7	89	11
82,6	95	5	83,8	88	12
82,7	94	6	84,0	87	13
84,2	86	14	89,7	56	44
84,4	85	15	89,9	55	45
84,6	84	16	90,1	54	46
84,8	83	17	90,3	53	47
84,9	82	18	90,4	52	48
85,1	81	19	90,6	51	49
85,3	80	20	90,8	50	50
85,5	79	21	91,0	49	51
85,7	78	22	91,2	48	52
85,9	77	23	91,4	47	53
86,0	76	24	91,6	46	54
86,2	75	25	91,7	45	55
86,4	74	26	91,9	44	56
86,6	73	27	92,1	43	57
86,8	72	28	92,3	42	58
87,0	71	29	92,4	41	59
87,1	70	30	92,7	40	60
87,3	69	31	92,8	39	61
87,5	68	32	93,0	38	62

SO_3 Tổng cộng %	H_2SO_4 %	SO_3 bốc lên %	SO_3 tổng cộng %	H_2SO_4 %	SO_3 bốc lên %
87,7	67	33	93,2	37	63
87,9	66	34	93,4	36	64
88,1	65	35	93,6	35	65
88,2	64	36	93,8	34	66
88,4	63	37	93,9	33	67
88,6	62	38	94,1	32	68
88,8	61	39	94,3	31	69
89,0	60	40	94,5	30	70
89,2	59	41	94,7	29	71
89,3	58	42	94,9	28	72
89,5	57	43	95,0	27	73
95,2	26	74	97,8	12	88
95,4	25	75	98,0	11	89
95,6	24	76	98,2	10	90
95,8	23	77	98,3	9	91
96,0	22	78	98,5	[illegible]	92
96,1	21	79	98,7	[illegible]	93
96,3	20	80	98,9	6	94
96,5	19	81	99,1	5	95
96,7	18	82	99,3	4	96
96,9	17	83	99,4	3	97
97,1	16	84	99,6	2	98
97,2	15	85	99,8	1	99
97,4	14	86	100,0	0	100
97,6	13	87			

Bảng 63 – *Trọng lượng riêng và nồng độ của axit sunfuric bốc khói ở 20°*

t.l. riêng	SO_2 tổng cộng %	SO_3 cất được	H_2SO_4 %
1,860	81,48	1,54	98,46
1,856	82,12	2,66	97,34
1,870	82,41	4,28	95,76
1,875	82,63	5,44	94,56
1,880	82,31	6,42	93,58
1,885	82,29	7,29	92,71
1,890	83,13	8,16	91,94
1,895	83,43	9,34	90,66
1,900	83,48	10,07	89,93
1,905	83,57	10,56	89,44
1,910	83,73	11,43	88,57
1,915	84,08	13,33	86,67
1,920	84,56	15,95	84,05
1,925	85,06	18,67	81,33
1,930	85,57	21,34	78,66
1,935	86,23	15,65	74,35
1,940	86,78	28,03	71,97
1,945	87,13	29,94	70,06
1,950	87,41	31,46	68,54
1,955	87 65	32,77	76,23
1,960	88,22	35,87	64,13
1,965	88,92	39,68	60,32
1,970	89,83	44,64	55,36

Bảng 64 – *Trọng lượng riêng của axit sunfuric bốc khói thị trường*

Trạng thái tập hợp	SO_3 cất được %	Trọng lượng riêng	
		Đo được ở 26^0	Tính được ở $15,5^0$
Lỏng	8,3	1,842	1,852
–	30,0	1,930	1,940
Tinh thể	40,0	1,956	1,970
–	44,5	1,961	1,975
–	46,2	1,963	1,977
–	59,4	1,980	1,994
Lỏng	60,8	1,992	2,006
–	65,0	1,992	2,006
–	69,4	2,002	2,016
Tinh thể	72,8	1,984	1,988
–	80,0	1,959	1,973
–	82,2	1,953	1,967

Theo ĐKKT BHCN 1477–53, thành phẩm phải là một dung dịch dầu, không màu, chứa ít nhất 62% SO_3 tự do.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm *oleum* là (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Cặn bã không bay hơi	0,001	0,002	0,01
Axit clohydric (HCl)	0,001	0,0002	0,0005
Axit nitric (HNO_3)	0,0001	0,0002	0,0005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0002	0,0005	0,0005
Sắt (Fe)	0,00005	0,0001	0,0003
Asen (As)	0,000003	0,000003	0,00001

Điều chế

Trộn H_2SO_4 đặc với một lượng anhydrit sunfuric SO_3 đã tính trước. Lấy anhydrit hơi dư một chút. Đặc hỗn hợp vào dưới cái chuông, bên cạnh H_2SO_4 90–93%, khi đó lượng SO_3 dư sẽ bay hơi, đồng thời khối chất sẽ kết tinh.

AXIT SELENIC

Acidum selenicum *Selenic* *Selensaure*

H_2SeO_4 TLPT 144,98

Tính chất

H_2SeO_4 là một khối tinh thể màu trắng, tỷ trọng 2,95, nóng chảy ở 58°. Rất háo ẩm, rất dễ tan trong nước. Cũng như H_2SO_4, nó có ái lực rất lớn với nước và có thể phân hủy nhiều hợp chất hữu cơ để giải phóng ra cacbon (than hóa).

H_2SeO_4 rất độc và gây bỏng nặng. Axit selenic hòa tan cả những kim loại như Cu, Hg, Pb, Ag, Os. H_2SeO_4 mạnh hơn H_2SO_4 (trong khoảng 0–30°) và có $K_2 = 1,64.10^{-2}$ ở 18°.

Bảng 65 – *Độ tan của H_2SeO_4 trong nước*

t°C	H_2SeO_4 %	t°C	H_2SeO_4 %
3,5	81,5	26,3	92,7
13,1	83,8	40,2	94,9
21,0	84,9		

Bảng 66 – *Tỷ trọng các dung dịch nước H_2SeO_4*

H_2SeO_4 %	d_4^{20}	H_2SeO_4 %	d_4^{20}
1	1,0059	16	1,1276
2	1,0136	18	1,1455
4	1,0291	20	1,1639
6	1,0447	22	1,0829
8	1,0605	24	1,2026
10	1,0766	26	1,2229
12	1,0931	28	1,2438
14	1,1101	30	1,2653

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT TU–2100–54, thành phẩm hạng *tinh khiết* phải là một chất lỏng không màu và chứa ít nhất 80% H_2SeO_4.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong H_2SeO_4 hạng *tinh khiết* là (%):

Bã sau khi nung (dưới dạng sunfat)	**0,2**
Clorua (Cl)	**0,005**
Sunfat (SO_4)	**0,1**
Axit selenơ (H_2SeO_3)	**1,0**
Sắt (Fe)	**0,05**
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	**0,02**

Điều chế

Toàn bộ công việc điều chế H_2SeO_4 phải tiến hành trong tủ hút và tuân theo những biện pháp đề phòng cần thiết để tránh bị bỏng bởi axit (găng cao su, kính).

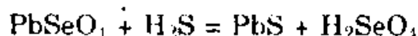
1. Để điều chế thuốc thử, người ta dùng phương pháp sau đây: đem điện phân một dung dịch gồm 175*g* H_2SeO_4 trong 1*l* nước trong một cốc sứ dung tích 2*l*. Đặc vào dung dịch một ống nghiệm sứ xốp dung tích 300*ml* dùng làm màng, rồi đổ vào ống có axit nitrit có t.l. riêng 1,12 đến ngang mặt chất lỏng trong cốc. Bao quanh phía ngoài ống nghiệm một bản chì uốn cong diện tích 280cn^2, dùng làm anot. Bên trong ống nghiệm đặt một bản thép không gỉ uốn cong diện tích 180cm^2, *dùng làm catot*. Đặt toàn bộ máy móc vào nồi cách thủy rồi đun tới 50–80°.

Một độ dòng ở anot phải là 0,02–0,03A/cm^3, theo kích thước của anot thì cường độ là 5A và điện thế là 6–8*V*. Kiểm tra sự oxy hóa đã hoàn toàn chưa bằng cách cho H_2S tác dụng lên mẫu dung dịch – nếu có H_2SeO_3 thì kết tủa se màu vàng sẽ tức khắc hiện ra. Tiến hành điện phân trong gần 50*giờ*.

Rót dung dịch vào cốc, bão hòa bằng dihydro sunfua trong khoảng một giờ để đuổi hết những cặn H_2SeO_3, lọc và kết tủa H_2SeO_4 trong nước lọc bằng cách cho tác dụng dung dịch 25%

$Pb(NO_3)_2$ đến kết tủa hoàn toàn (cứ 10*g* H_2SeO_4 cần gần 20*g* $Pb(NO_3)_2$.

Lọc hút kết tủa $PbSeO_4$, rửa lại với nước, lại chuyển vào cốc, rồi cứ 100*g* kết tủa thì thêm 400–500*ml* nước và vừa khuấy liên tục bằng máy vừa cho H_2S chạy qua.



$$PbSeO_4 + H_2S = PbS + H_2SeO_4$$

Sau vài giờ PbS lắng xuống dưới dạng một kết tủa dày đặc màu đen. Khi đó lọc dung dịch và làm bay hơi nước lọc đến t.l. riêng 2,25 ở 15° (tức là còn lại 75*ml*). Sẽ thu được một chất lỏng không màu trông như dầu chứa 85% H_2SeO_4. thu được 185*g* (80%).

2. Người ta cũng điều chế thuốc thử theo phương pháp khác. Thêm 150*g* SeO_2 thăng hoa vào 500*g* H_2O_2 30%. Sau một ngày đêm, lắp ống sinh hàn ngược vào, vừa đun sôi hỗn hợp trong vòng 12 giờ, vừa cho oxy đi vào. Kiểm tra sự oxy hóa hoàn toàn bằng cách thử với nước dihydro sunfua (không được có kết tủa của se màu đó lắng xuống); nếu sự oxy hóa chưa kết thúc thì thêm một ít H_2O_2 nữa và đun lên.

Cho dung dịch thu được bay vào trong chân không, đồng thời chưng cất để lấy lượng chủ yếu của chất và lượng H_2O_2 dư. Để cuối cùng thu được H_2SeO_4 khan thì đưa chân không tới 4–5*mmHg* và nhiệt độ tới 150–160°, vừa cho không khí khô vào qua một ống mao dẫn. Axit thu được có dạng một chất lỏng nhớt, kết tinh ở 58° thành những hình kim dài. Thành phẩm chứa 99,8% H_2SeO_4.

3. Có thể điều chế được axit selenic chứa tới 1% H_2SeO_3 bằng cách oxy hóa H_2SeO_3 (*tinh khiết*) ở dương cực trong điện giải có màng (cốc sứ xốp), âm cực là thép không gỉ, còn dương cực bằng than chì. Anolit là dung dịch chứa 250*g* H_2SeO_3 và 2*g* HCl trong 1*l*, catolit là dung dịch chứa 100*g* HCl (*tinh khiết*) trong 1*l*. Mật độ dòng ở dương cực phải là 0,03 A/cm^2, ở âm cực là 0,2–0,3A/cm^2, điện thế đặt trên bình điện giải là 3,2–3,5*V*, nhiệt độ của anolit 20–25°. Hiệu suất H_2SeO_4 theo dòng điện là 80%.

Trong những chế hóa điện giai tiếp theo người ta dùng catolit chứa 200g H_2SeO_4 và 25–30g HCl trong 1l. Đem lọc lấy dung dịch H_2SeO_4 thu được sau khi điện phân và làm bay hơi trong bát sứ đến hàm lượng 85–90% H_2SeO_4. Cứ 1kg thành phẩm tiêu tốn mất 1,8KWh điện.

AXIT SELENƠ

Acidum selenosum *Selenious acid* *Selenigsaure*

H_2SeO_3 TLPT 128,98

Tính chất

H_2SeO_3 là những tinh thể lớn hình trụ, tỷ trọng 3,00. Mất nước khi để trong bình hút ẩm chứa H_2SO_4, chảy rữa ngoài không khí ẩm. Axit selenơ dễ tan trong nước và trong rượu. Khi đun nóng H_2SeO_3, đầu tiên nước thoát ra, rồi đến SeO_2 bốc lên. H_2SeO_3 là một axit yếu, các hằng số phân ly của nó: $K_1 = 2,37.10^{-3}$; $K_2 = 4,8.10^{-9}$.

Bản thân axit và các muối của nó rất độc.

Bảng 67 – *Độ tan của H_2SeO_3 trong nước*

t°C	H_2SeO_3 %	t°C	H_2SeO_3 %
0	47,3	50	79,2
10	55,0	60	79,3
20	62,5	70	79,3
30	70,2	80	79,3
40	77,6	90	79,4

Bảng 68 – *Tỷ trọng các dung dịch nước H_2SeO_3*

H_2SeO_3 %	d^{15}
1	0,9923
6	1,0402
8	1,0571
10	1,0743

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT BHC 2845–51, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 97% H_2SeO_3, thành phẩm *tinh khiết* chứa ít nhất 95%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm H_2SeO_3 là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Bã sau khi nung	0,1	0,2
Clorua (Cl)	0,005	0,005
Sunfat và selenat (qui ra SO_4)	0,05	0,1
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,05	0,05
Sắt (Fe)	0,002	0,005
Các kim loại nặng của nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,02	0,05

Điều chế

Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta dùng phương pháp sau đây:



$$3Se + 4HNO_3 + H_2O = 3H_2SeO_3 + 4NO$$

Chế hóa trong tủ hút 100g selen với 400*ml* HNO_3 (*tinh khiết*, t.l. riêng 1,18) ở nhiệt độ phòng. Khi các nitơ oxyt không còn thoát ra nữa (sau hai ngày đêm), đun cách thủy ở 50–60° cho đến khi selen hòa tan hoàn toàn. Rồi làm bay hơi dung dịch ở 75–80° đến khô, dùng bay con hoặc chày nhỏ nghiền chất cặn rắn ra để đuổi hết độ ẩm. Hòa tan khối chất khô vào 640*ml* nước, lọc dung dịch cô đến ¼ thể tích và để nguội. Đem lọc hút các tinh thể lớn H_2SeO_3 thoát ra và rửa bằng một lượng tối thiểu nước ướp đá. Dung dịch cái cùng với nước rửa lại cô đến ¼ thể tích và kết tinh.

Để tinh chế hoàn toàn thành phẩm, còn tinh chế lại hai lần như đã nói ở trên, và nạp vào lọ màu xẫm có nút nhám. Thu được 105*g* H_2SeO_3 (90%).

AXIT SILICIC

Acidum silicium *Silicium acid* *Kiesselsaure*

A. Anhydrit

SiO_2 TLPT 60,09

Tính chất

SiO_2 là bột nhỏ vô định hình, màu trắng, có t.l. riêng 2,26. tan trong axit flohydric và các kiềm. T chảy 1725°, T sôi 2590°.

Điều chế

1. Nung axit silicic dạng nước (xem cách điều chế dưới đây).

2. Bằng cách nghiền thạch anh hay pha lê thiên nhiên, có thể điều chế được bột SiO_2 tiện lợi cho nhiều công việc. Muốn vậy, đem nung mạnh khoáng sản và nhúng vào nước lạnh.

3. SiO_2 khá tinh khiết được chế từ các thạch anh tinh khiết (màu trắng) bằng cách đem đun sôi với axit clohydric và rửa với nước. Nếu dùng pha lê thiên nhiên nghiền nhỏ thì còn tốt nữa.

B. Axit metasilicic

H_2SiO_3 TLPT 78,11

Tính chất

H_2SiO_3 là một khối có dạng giống như gelatin, ít tan trong nước. Khi làm bay hơi trong chân không một dung dịch thu được bằng phương pháp thẩm tích, thì sẽ tạo ra một khối trong suốt, óng ánh như thủy tinh có thành phẩm H_2SiO_3.

Trong các dung dịch nước có tác dụng như một axit rất yếu (hằng số phân ly $K_1 \sim 10^{-12}$, $K_2 = \sim 10^{-12}$), tạo ra những kiểu ion khác nhau, chủ yếu là H_3SiO_4 và $H_2Si_2O_6^{2-}$).

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4214–48, axit silic hạng thuốc thử phải là một thứ bột trắng, khi nung sẽ hao mất 20–28% trọng lượng.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong H_2SiO_3 là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Kết tủa không bay hơi (sau khi làm bay hơi thành phẩm với hỗn hợp H_2SO_4 và HF)	0,1	0,3
Clorua (Cl)	0,005	0,01

Ngoài ra, phải kiểm tra *các tạp chất hữu cơ* trong thành phẩm. Muốn vậy, đem trộn 2*g* thành phẩm với 30*ml* H_2SO_4 (*t.k.h.h*, t.l. riêng 1,84); khi đó trong vòng 15*ph* axit phải không có màu mới được.

Theo ĐKKT BHC 2981–51, thành phẩm "*hạng dùng cho vật phát quang*", khi nung chỉ được hao nhiều nhất 10% và có thể chứa những lượng tối đa các tạp chất như sau (%):

Clorua (Cl)	0,01
Sunfat (SO_4) từ nước chiết	0,5
Nitrat (NO_3)	0,01
Sắt (Fe)	0,001
Đồng (Cu)	0,0005
Chì (Pb)	0,005
Kim loại kiềm và magiê (qui ra Na_2O)	0,05

Điều chế

1. Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t*, người ta dùng phương pháp sau đây:

Pha nước vào 100*g* thủy tinh lỏng thị trường đến t.l. riêng 1,1 (gần bốn lần) và lọc. Thêm vào nước lọc axit clohydric 4–5% (*t.k.p.t*) đến phản ứng axit với quỳ (gần 240*ml*). Lọc gel thể gelatin tạo ra qua vải gai, rửa từ ba đến bốn lần bằng nước cất (mỗi lần 200*ml*), lọc hút, rải khối chất thành một lớp màng mỏng và sấy ở 60–80°, đến khi vỡ nhỏ ra như cát.

Chuyển sản phẩm đã sấy khô vào bình, đổ vào đó axit clohydric đặc, khuấy trong vòng 30*ph* rồi sau đó thêm 200*ml* nước nóng (60°), lại khuấy và lọc hút.

Cuối cùng rửa sản phẩm từ tám đến mười lần bằng nước cất nóng đến khi tách hết Cl (thử với $AgNO_3$) và sấy khô ở 80°.

Lượng thu được gần 20g. Hàm lượng của kiềm trong thành phẩm là 0,04–0,06%.

2. Muốn điều chế thành phẩm có độ tinh khiết cao ("dùng cho các vật phát quang"), người ta tiến hành như sau:

Thêm 650*ml* nước vào 250*ml* thủy tinh lỏng có t.l. riêng 1,5, để yên hỗn hợp và lọc. Khuấy nước lọc trong vòng một giờ với 5g than hoạt tính, lọc bỏ than và vừa khuấy bằng máy khuấy vừa cho sục vào trong dung dịch trong suốt một dòng CO_2 mạnh. Sau 6–8 giờ, thêm 300*ml* nước nóng, cho CO_2 sục tiếp 15–20*ph* nữa và kiểm tra xem kết tủa đã hoàn toàn chưa (khi cho CO_2 sục vào mẫu thử nước lọc phải không có vẩn đục). Lọc gel axit silicic qua vải gai, rửa với 300*ml* nước sôi và ép lại.

Chuyển gel vào bình, thêm 200*ml* HNO_3 (*t.k.p.t,* t.l. riêng 1,4) và để một đêm. Sáng ngày hôm sau lọc hút lấy kết tủa, chuyển vào bình, thêm dung dịch chứa 9*ml* HNO_3 có t.l. riêng 1,4 trong 300*ml* nước, đun sôi 20*ph* và lại lọc hút. Lại rửa hai lần nữa. Rồi lọc hút lấy kết tủa và rửa bằng nước cất nóng tới khi tách hết NO_3 (thử với diphenylamin). Rải gel đã lọc thành một lớp mỏng, sấy khô 60–80° đến trọng lượng không đổi và giữ trong bình có nút nhám. Làm thu được 150*g*.

Có thể thu được axit silicic hoàn toàn không lẫn kim loại kiềm, nếu sau khi rửa, kết tủa lại được tinh chế tiếp bằng phương pháp điện thẩm tích.

C. SiO_2 keo

Tính chất

Là một chất lỏng trong suốt không màu, dần dần vẩn đục và kết tủa axit silicic thoát ra.

Điều chế

Hòa tan 60g $Na_2SiO_3 . 9H_2O$ (*tinh khiết*) trong 200*ml* nước nóng, lọc nếu cần, và để nguội. Vừa khuấy vừa rót 40*ml* axit clohydric (*tinh khiết*) 18% dung dịch Na_2SiO_3. chuyển tất cả vào máy thẩm tích và để từ hai đến ba ngày, cho tới khi thử ion Cl

(với $AgNO_3$) mà không tạo ra kết tủa nào, chỉ có vẩn đục như sữa thôi. Nếu có thoát ra những sợi bông axit silicic thì lọc bỏ đi. Rồi cuối cùng trung hòa chính xác dung dịch bằng axit clohydric loãng, và lại tiến hành thẩm tích nó.

D. Silicagel hoạt động

Tính chất

Silicagel hoạt động là một khối thủy tinh rắn có dạng hạt, t.l. riêng 2,0–2,5. Khi được điều chế từ những sản phẩm tinh khiết sẽ không màu và trong suốt. Khi để lâu gel sẽ chuyển thành dạng tinh thể và mất khả năng hấp thụ tới mức độ đáng kể.

Silicagel là vật hấp phụ tốt đối với các dung môi dễ bay hơi và hơi nước. Muốn làm khô không khí, người ta cho nó đi qua ống có silicagel, sau đó nó chỉ còn chứa 0,03*mg* H_2O trong 1*l*; như vậy, silicagel là vật làm khô mạnh hơn, chẳng hạn NaOH hay $CaCl_2$.

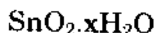
Điều chế

Trộn những tinh thể bằng nhau thủy tinh lỏng có t.l. riêng 1,15 và HCl có t.l. riêng 1,165; trong vòng 10–15*ph* sự đông tụ sẽ bắt đầu. Gel được để yên một ngày đêm, rồi cắt thành những miếng lớn và rửa gạn với nước đến hết Cl^-. Cần tránh khuấy mạnh, vì phải bảo đảm sao cho khi rửa xong thì gel có kích thước 4–6*mm*.

Gel đã rửa được rải trên kính thành lớp mỏng và sấy khô ở 40–50° trong vòng 18–30 giờ, thỉnh thoảng lại trộn, rồi ở 50–100° trong 10–12 giờ. Cuối cùng dùng dây phân chia thành phẩm thành những phân đoạn có cỡ lớn khác nhau và muốn hoạt hóa người ta đem sấy silicagel ở 120–130° (4–5 giờ) và nung ở 300–320° (2 giờ).

AXIT STANNIC

Acidum stanicum — *Stannic acid* — *Zinnsaure stannihydroxyd*


$SnO_2.xH_2O$

A. Axit β – stannic

Tính chất

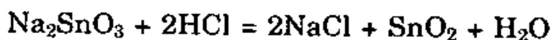
Là một chất bột vô định hình có tinh thể lớn, tan một ít trong nước và biến giấy quỳ thành màu đỏ, hằng số phân ly của H_2SnO_3 là $K = 4.10^{-10}$.

Khi phơi ngoài không khí, thành phẩm sẽ ứng với công thức $SnO_2.2H_2O$ [$=Sn(OH)_4$]; trong chân không sẽ tạo ra $SnO_2.H_2O$ [H_2SnO_3].

Hydrat đã làm khô có dạng thủy tinh không phải là đồng thể về mặt thành phần, vì chứa những lượng thay đổi của β –axit.



$$SnCl_4 + 6NaOH = Na_2SnO_3 + 4NaCl + 3H_2O$$



$$Na_2SnO_3 + 2HCl = 2NaCl + SnO_2 + H_2O$$

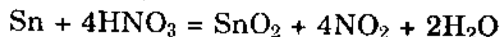
Pha dung dịch NaOH 10% (*tinh khiết*) vào $SnCl^4$ đến khi hòa tan kết tủa thoát ra lúc đầu. Rót dần axit clohydric 10% (*tinh khiết*) vào dung dịch natri stannat vừa tạo ra cho đến môi trường axit với côngo. Để tinh chế hoàn toàn thì nước cất rửa gạn kết tủa nhiều lần đến khi hết phản ứng của Cl^-, lọc hút và làm khô ở 20^o. Khi đó có một phần β –axit được tạo ra.

B. Axit β –stannic (metastannic)

Tính chất

Axit β–stannic phơi khô ngoài trời là những cục vô định hình màu trắng, dễ nghiền thành bột. Hàm lượng của nước thay đổi. Khi nung đỏ sẽ chuyển thành SnO_2.

Điều chế



$$Sn + 4HNO_3 = SnO_2 + 4NO_2 + 2H_2O$$

Thêm ít một cho đến hết 15g thiếc hạt vào hỗn hợp 30*g* HNO_3 (*tinh khiết*, t.l. riêng 1,4) và 30*ml* nước, rồi đợi cho đến khi kết thúc giai đoạn phản ứng mạnh. Cuối phản ứng nên đun nhẹ. Dùng nước rửa gạn kết tủa trắng của stannic đến khi tách hết HNO_3 (kiểm tra bằng giấy congo). Lọc hút lấy thành phẩm, làm khô ở nhiệt độ phòng và nghiền hỏ trong tối. Thu được 23*g*.

C. Axit stannic keo

Điều chế

1. Thêm axit clohydric vào dung dịch natri stannat (xem axit β - stannic), tính toán sao cho có một lượng nhỏ stannat không bị phân hủy. Đổ hỗn hợp vào máy thẩm tích; đầu tiên sẽ thu được một chất keo đông, sau khi để khuếch tán nó sẽ bị peptit hóa bởi lượng nhỏ kiềm còn lại. Kiềm được tách ra khi thẩm tích tiếp (thêm từ một đến hai giọt dung dịch iot tách ra dễ dàng hơn).

Khi nung nóng sẽ tạo ra axit metastannic. Điều rõ rệt là keo dễ bị peptit hóa khi thêm HCl hay kiềm.

2. Vừa lắc mạnh vừa bỏ 150*g* thiếc hạt vào 1500*ml* HNO_3 32% nguội, điều chỉnh tốc độ bỏ thiếc vào sao cho nhiệt độ không vượt quá 0°. Khi đó thiếc sẽ hòa tan, tạo ra hai loại xon có màu xám đặc trưng, trong suốt đối với ánh sáng truyền qua. Nếu rót dung dịch đó vào 19*l* nước thì axit stannic sẽ lắng xuống. Để yên kết tủa, rửa gạn, lọc qua vải gai và lại rửa bằng nước nóng đến phản ứng rung hòa với quỳ. Gel ẩm, chứa gần 10% axit stannic, cần được bảo quản trong lọ rất kín.

AXIT SUNFURIC

Acidum sulfuricum *Sulfuric acid* *Schwefelsaure*

 H_2SO_4 TLPT 98,082

Tính chất

H_2SO_4 là một chất lỏng sánh như dầu, không màu, t.l. riêng 1,859 ở 0° và 1,873 ở 15°.

Khi làm lạnh sẽ hóa rắn thành những tinh thể nóng chảy ở 10,49°. Tuy nhiên, axit lỏng dễ có thể chậm đông không hóa rắn ở dưới 0°.

Ở 30–40°, bắt đầu bốc khói và khi đun tiếp sẽ tạo ra hơi SO_3. bắt đầu sôi ở 290° và nhiệt độ sẽ nâng nhanh cho tới khi ngưng giải phóng SO_3. Hydrat còn lại chứa 98,3% H_2SO_4 và sôi ở 338°.

H_2SO_4 đặc hấp thụ mạnh hơi ẩm vì thế là một chất làm khô tốt, áp suất hơi H_2O trên H_2SO_4 cả thảy là 0,003*mmHg*.

Về tinh chế của axit sunfuric bốc khói, xem ở phần "*Axit pyrosunfuric*".

Bảng 69–*Tỷ trọng các dung dịch nước của H_2SO_4 (ở 15°)*

T.l. riêng	SO_3 %	H_2SO_4 %	Trong 100ml axit có	
			SO_3g	H_2SO_4g
1,000	0,07	0,09	0,1	0,1
1,005	0,77	0,95	0,8	0,9
1,010	1,28	1,57	1,3	1,6
1,015	1,88	2,30	1,9	2,3
1,020	2,47	3,06	2,5	3,1
1,025	3,07	3,73	3,2	3,9
1,030	3,67	4,49	3,8	4,6
1,035	4,27	5,23	4,4	5,4
1,040	4,87	5,96	5,1	6,2
1,045	5,45	6,67	5,7	7,1
1,050	6,02	7,37	6,3	7,7
1,055	6,59	8,07	7,0	8,5
1,060	7,16	8,77	7,6	9,3
1,065	7,73	9,47	8,2	10,2
1,070	8,32	10,19	8,9	10,9
1,075	8,90	10,90	9,6	11,7
1,080	9,47	11,60	10,3	12,5
1,085	10,04	12,30	10,9	13,3
1,090	10,60	12,99	11,6	14,2
1,095	11,16	13,67	12,2	15,0
1,100	11,71	14,35	12,9	15,8
1,105	12,27	15,03	13,6	16,6

T.l. riêng	SO_3 %	H_2SO_4 %	Trong 100ml axit có	
			SO_3g	H_2SO_4g
1,110	12,82	15,71	14,3	17,5
1,115	13,36	16,36	14,9	18,3
1,120	13,89	17,01	15,6	19,1
1,126	14,42	17,66	16,2	19,9
1,130	14,95	18,31	16,9	20,7
1,135	15,48	18,96	17,6	21,5
1,140	16,01	19,00	18,3	22,3
1,145	16,54	20,26	18,9	23,1
1,150	17,07	20,90	19,6	23,9
1,155	17,59	21,55	20,3	24,8
1,160	18,11	22,19	21,0	25,7
1,165	18,46	22,83	21,7	26,6
1,170	19,61	23,47	22,4	27,5
1,175	19,69	24,12	23,1	28,3
1,180	20,21	24,76	23,8	29,2
1,185	20,73	25,40	24,6	30,1
1,190	21,26	26,04	25,3	31,0
1,195	21,78	26,68	26,0	31,9
1,200	22,30	27,32	26,8	32,8
1,205	22,82	27,95	27,5	33,7
1,210	23,33	28,58	28,2	34,6
1,215	23,84	29,21	29,0	35,5
1,220	24,36	29,84	29,7	36,4
1,225	24,88	30,48	30,5	37,3
1,230	25,39	31,11	31,2	38,2
1,235	25,88	31,70	32,	39,1
1,240	26,35	32,28	32,7	40,0

T.l. riêng	SO_3 %	H_2SO_4 %	Trong 100ml axit có	
			SO_3g	H_2SO_4g
1,245	26,83	32,86	33,4	40,9
1,250	27,29	33,43	34,1	41,8
1,255	27,76	34,00	34,8	42,6
1,260	28,22	34,57	35,6	43,5
1,265	28,69	35,14	36,3	44,4
1,270	29,15	35,71	37,0	45,4
1,275	29,62	36,29	37,7	46,2
1,280	30,10	36,87	38,5	47,2
1,285	30,57	37,45	39,3	48,1
1,290	31,04	38,03	40,0	49,0
1,295	31,52	38,61	40,8	50,0
1,300	31,99	39,19	41,6	51,0
1,305	32,46	39,77	42,4	51,9
1,310	32,94	40,35	43,2	52,9
1,315	33,41	40,93	43,9	53,8
1,320	33,88	41,50	44,7	54,8
1,325	34,35	42,08	45,5	55,7
1,330	34,80	42,66	46,2	56,7
1,335	35,27	43,20	47,1	57,7
1,340	35,71	43,74	47,9	58,6
1,345	36,14	44,28	48,6	59,6
1,350	36,58	44,82	49,4	60,5
1,355	37,02	45,35	50,2	61,4
1,360	37,45	45,88	50,9	62,4
1,365	37,89	46,41	51,7	63,3
1,370	38,32	46,94	52,5	64,3

T.l. riêng	SO_3 %	H_2SO_4 %	Trong 100ml axit có	
			SO_3g	H_2SO_4g
1,375	38,75	47,47	53,3	65,3
1,380	39,18	48,00	54,1	66,2
1,385	39,62	48,53	54,9	67,2
1,390	40,05	49,06	55,7	68,2
1,395	40,48	49,59	56,4	69,2
1,400	40,91	50,11	57,3	70,2
1,405	41,33	50,63	58,1	71,1
1,410	41,76	51,15	58,9	72,1
1,415	42,17	51,66	59,7	73,0
1,420	42,57	52,15	60,4	74,0
1,425	42,96	52,63	61,2	75,0
1,430	43,36	53,11	62,0	75,9
1,435	43,75	53,59	62,8	76,9
1,440	44,14	54,07	63,6	77,9
1,445	44,53	54,55	64,3	78,9
1,450	44,92	55,03	65,1	79,8
1,455	45,31	55,50	65,9	80,8
1,460	45,69	55,97	66,7	81,7
1,465	46,07	56,43	67,5	82,7
1,470	46,45	56,90	68,3	83,7
1,475	46,83	57,37	69,1	84,6
1,480	47,21	57,83	69,9	85,6
1,485	47,57	58,28	70,7	86,5
1,490	47,95	58,74	71,5	87,6
1,495	48,34	59,22	72,3	88,5

T.l. riêng	SO_3 %	H_2SO_4 %	Trong 100ml axit có	
			SO_3g	H_2SO_4g
1,500	48,73	59,70	73,1	89,6
1,505	49,12	60,18	73,9	90,6
1,510	49,51	60,65	74,8	91,6
1,515	49,89	61,12	75,6	92,6
1,520	50,28	61,59	76,4	93,6
1,525	50,66	62,06	77,3	94,6
1,530	51,04	62,53	78,1	95,7
1,535	51,43	63,00	78,9	96,7
1,540	51,78	63,43	79,7	97,7
1,545	52,12	63,85	80,5	98,7
1,550	52,46	64,26	81,3	99,6
1,555	52,79	64,67	82,1	100,6
1,560	53,22	65,20	83,0	101,7
1,565	53,59	65,65	83,9	102,7
1,570	53,95	66,09	84,7	103,8
1,575	54,32	66,53	85,6	104,8
1,580	54,65	66,95	86,4	105,8
1,585	55,03	67,40	87,2	106,8
1,590	55,37	67,83	88,0	107,8
1,595	55,73	68,26	88,9	108,9
1,600	56,09	68,70	89,7	109,9
1,605	56,44	69,13	90,6	111,0
1,610	56,79	69,56	91,4	112,0
1,615	57,15	70,00	92,3	113,1
1,620	57,49	70,42	93,1	114,1
1,625	57,84	70,85	94,0	115,1
1,630	58,18	71,27	94,8	116,2

T.l. riêng	SO_3 %	H_2SO_4 %	Trong 100ml axit có	
			SO_3g	H_2SO_4g
1,635	58,53	71,70	95,7	117,2
1,640	58,88	72,12	96,6	118,2
1,645	59,22	72,55	97,5	119,3
1,650	59,57	72,96	98,3	120,4
1,655	59,92	73,40	99,2	121,5
1,660	60,26	73,81	100,0	122,5
1,665	60,61	74,24	100,9	123,0
1,700	60,95	74,66	101,7	124,6
1,675	61,29	75,08	102,7	125,9
1,680	61,63	75,50	103,5	126,8
1,685	61,93	75,94	104,3	127,8
1,690	62,29	76,38	105,3	128,9
1,695	62,64	76,76	106,2	130,1
1,700	63,00	77,17	107,1	131,2
1,705	63,35	77,60	108,0	132,3
1,710	63,70	78,04	108,9	133,4
1,715	64,07	78,48	109,9	134,6
1,720	64,43	78,92	110,8	135,7
1,725	64,78	79,36	111,8	136,9
1,730	65,14	79,80	112,7	138,1
1,735	65,50	80,24	113,6	139,2
1,740	65,86	89,68	114,5	140,4
1,745	66,22	81,12	115,6	141,6
1,750	66,58	81,56	116,5	142,7
1,755	66,94	82,00	117,5	143,9
1,760	67,30	82,44	118,5	145,1
1,765	67,76	83,01	119,6	146,5

T.l. riêng	SO_3 %	H_2SO_4 %	Trong 100ml axit có	
			SO_3g	H_2SO_4g
1,770	68,17	83,51	120,7	147,8
1,775	68,60	84,02	121,8	149,1
1,780	68,98	84,50	122,8	150,4
1,785	69,47	85,10	124,0	151,9
1,790	69,96	85,70	125,2	153,4
1,795	70,45	86,30	126,5	154,9
1,800	70,96	86,92	127,7	156,4
1,805	71,50	87,60	129,1	158,1
1,810	72,08	88,30	130,5	159,8
1,815	72,96	89,16	132,2	161,8
1,820	73,51	90,05	133,8	163,9
1,821	73,63	90,20	134,1	164,3
1,822	73,80	90,40	134,5	164,7
1,823	73,96	90,60	134,8	165,1
1,824	74,12	90,80	135,2	165,6
1,825	74,29	91,00	135,6	166,1
1,826	74,29	91,25	136,0	166,6
1,827	74,69	91,50	136,4	167,1
1,828	74,86	91,70	136,8	167,6
1,829	74,03	91,90	137,2	168,5
1,830	75,19	92,10	137,6	168,5
1,831	75,46	92,43	138,2	169,2
1,832	75,69	92,70	138,6	169,8
1,833	75,89	92,97	139,1	170,4
1,834	76,12	93,25	139,6	171,0
1,835	76,38	93,56	140,2	171,7
1,836	76,57	93,80	140,5	172,2

T.l. riêng	SO_3 %	H_2SO_4 %	Trong 100ml axit có	
			SO_3g	H_2SO_4g
1,837	76,90	94,25	141,2	173,0
1,838	77,23	94,60	141,9	173,9
1,839	77,55	95,00	142,6	174,8
1,840	78,04	95,60	143,6	175,9
1,8405	78,33	95,95	144,1	176,5
1,8410	78,69	96,38	144,8	177,4
1,8415	79,47	97,35	146,3	179,2
1,8410	80,16	98,20	147,6	180,8
1,8405	80,43	98,52	148,1	181,4
1,8400	80,59	98,72	148,3	181,6
1,8395	80,63	99,77	148,4	182,7
1,8390	80,93	99,12	148,8	182,3
1,8385	81,08	99,31	149,0	182,6

Bảng 70 – *Trọng lượng riêng của axit sunfuric đặc*

H_2SO_4 %	T.l. riêng ở 10°	T.l. riêng ở 15°	T.l. riêng ở 20°
90	1,8252	1,8198	1,8144
91	1,8302	1,8248	1,8195
92	1,8346	1,8293	1,8240
93	1,8384	1,8331	1,8279
94	1,8415	1,8363	1,8312
95	1,8439	1,8388	1,8337
96	1,8457	1,8406	1,8355
97	1,8466	1,8414	1,8364
98	1,8463	1,8411	1,8371
99	1,8445	1,8393	1,8342

Bảng 71–*Số hiệu chỉnh nhiệt độ*[*] *cho trọng lượng riêng của* H_2SO_4

T.l. riêng ở 0°	Số hiệu chỉnh cho ±1°	T.l. riêng ở 0°	Số hiệu chỉnh cho ±1°
1,04	0,0002	1,30	0,0007
1,07	0,0003	1,45	0,0008
1,10	0,0004	1,70	0,0009
1,15	0,0005	1,85	0,00096
1,20	0,0006		

Bảng 72 – ***Bảng dùng để pha chế H_2SO_4 có nồng độ bất kỳ bằng cách trộn H_2SO_4 có t.l. riêng 1,85 ở 0° với nước***

100*ml* nước trộn với H_2SO_4 *g*	Axit thu được có t.l. riêng	100*ml* nước trộn với H_2SO_4 *g*	Axit thu được có t.l. riêng
1	1,009	250	1,630
2	1,015	260	1,640
5	1,035	270	1,648
10	1,060	280	1,654
15	1,090	290	1,667
20	1,113	300	1,678
25	1,140	310	1,689
30	1,165	320	1,700
35	1,187	330	1,705
40	1,210	340	1,710
45	1,229	350	1,714
50	1,248	360	1,719
55	1,265	370	1,723
60	1,280	380	1,727

[*] Khi nhiệt độ tăng số hiệu chỉnh được trừ đi.

65	1,297	390	1,730
70	1,312	400	1,733
75	1,326	410	1,737
80	1,340	420	1,740
85	1,357	430	1,743
90	1,372	440	1,746
95	1,386	450	1,750
100	1,398	460	1,754
110	1,420	470	1,757
120	1,438	480	1,760
130	1,456	490	1,763
140	1,473	500	1,766
150	1,490	510	1,768
160	1,510	520	1,770
170	1,530	530	1,772
180	1,543	540	1,774
190	1,556	550	1,776
200	1,568	560	1,777
210	1,580	570	1,778
220	1,593	580	1,779
230	1,606	590	1,780
240	1,620	600	1,782

Bảng 73 – *Nhiệt độ sôi của các dung dịch H_2SO_4*

T.l. riêng ở 15°	H_2SO_4 %	T sôi °C	Áp suất đo bằng áp kế ở 0°, *mmHg*
1,8400	95,3	297	718,8
1,8334	92,8	280	723,9
1,8245	90,4	264	720,6
1,8140	88,7	257	726,0

1,7990	86,6	241,5	720,1
1,7800	84,3	228	720,5
1,7554	81,8	218	726
1,7400	80,6	209	720,6
1,7203	78,9	203,5	725,9
1,7037	77,5	197	725,2
1,6786	75,3	185,5	725,2
1,6599	73,9	180	725,2
1,6328	71,5	173	725,2
1,6072	69,5	169	730,1
1,5825	67,2	160	728,8
1,5617	65,4	158,5	730,1
1,5437	64,3	151,5	730,1
1,4960	59,4	143	730,1
1,4635	56,4	133,5	730,1
1,4015	50,3	124	730,1
1,3554	45,3	118,5	730,1
1,3194	41,5	115	730,1
1,2633	34,7	110	732,9
1,2042	27,6	107	732,9
1,1128	15,8	103,5	732,9
1,0580	8,5	101,5	735

Bảng 74 – *Nhiệt độ đông đặc và nóng chảy của H_2SO_4 có nồng độ khác nhau*

T.l. riêng ở 15°	Thoát đông đặc °C	Thoát chảy °C
1,671	lỏng ở –20	–
1,691	lỏng ở –20	–

1,712	lỏng ở –20	–
1,727	– 7,5	–7,5
1,732	– 8,5	–8,5
1,749	– 0,2	+ 4,5
1,767	+ 1,6	+ 6,5
1,790	+ 4,9	+ 8,0
1,807	– 9,0	– 6,0
1,822	lỏng ở – 20	–
1,842	lỏng ở – 20	–

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4204–48, axit sunfuric phải là một chất lỏng như dầu trong suốt, không màu, có t.l. riêng từ 1,8300 đến 1,8350 với hàm lượng 93,56–95,60% H_2SO_4. Ngoài ra, phải tiến hành kiểm tra các tạp chất có trong axit khử được $KMnO_4$; cũng như kiểm tra theo phương pháp Xavanli trình bày trong TCQG.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm H_2SO_4 là (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Bã không bay hơi	0,001	0,002	0,01
Axit clohydric (Cl)	0,0001	0,0002	0,0005
Axit nitric (NO_3)	0,0001	0,0002	0,0005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0002	0,0005	0,0005
Sắt (Fe)	0,00005	0,0001	0,0003
Asen (As)	0,000003	0,000003	0,00001
Selen (Se)	0,0002	0,0005	0,001
Muối amon (NH_4)	0,0001	0,0003	0,001

Bảng 75 – *Áp suất hơi nước trên dung dịch H_2SO_4*

T.l. riêng của H_2SO_4	H_2SO_4 %	Áp suất hơi nước tính ra *mmHg* ở			
		10^0	15^0	20^0	25^0
1,344	44	4,4	6,1	8,5	11,5
1,361	46	4,0	5,5	7,7	10,5
1,380	48	3,7	5,0	7,1	9,6
1,398	50	3,3	4,5	6,5	8,8
1,417	52	3,0	4,0	5,8	7,9
1,438	54	2,6	3,6	5,0	7,0
1,459	56	2,2	3,1	4,3	6,0
1,479	58	1,9	2,6	3,6	5,1
1,503	60	1,6	2,1	3,0	4,3
1,524	62	1,4	1,8	2,6	3,6
1,546	64	1,2	1,6	2,2	3,0
1,569	66	1,1	1,4	1,8	2,5
1,592	68	0,9	1,2	1,5	2,1
1,615	70	0,8	1,0	1,3	1,8
1,639	72	0,7	0,8	1,0	1,4
1,662	74	0,5	0,6	0,6	1,2
1,690	76	0,4	0,4	0,5	1,0
1,710	78	0,3	0,3	0,4	0,8
1,732	80	0,2	0,2	0,3	0,6
1,754	82	0,1	0,1	0,2	0,4

Điều chế

1. Để điều chế axit hạng *t.k.p.t*, người ta phương pháp sau đây. Thêm 1% CrO_3 theo trọng lượng vào H_2SO_4 kỹ thuật, để yên rồi rót vào bình cổ cong bằng thủy tinh pyrex, dung tích 2–3*l*. Bình cổ cong phải được bọc bằng amiăng và đặt trong tháp bằng sắt dùng làm nồi cách khí. Miệng lỗ bình cổ cong không

cần nút mà nối thẳng với một ống thủy tinh rộng (ống sinh hàn). Tiến hành chưng cất trong tủ hút, phải tuân theo những biện pháp đề phòng cần thiết để tránh bị bỏng nguy hiểm do axit gây ra (kính, găng cao su và tạp dề, mặt nạ phòng độc). Chưng cả thảy 80–85% lượng axit lấy dùng; lượng còn lại sau khi để bình cổ cong nguội hẳn, thì rót ra và dùng để pha hỗn hợp sunfocromic.

Cho một dòng H_2S chậm sục vào axit vừa cất được trong vòng 16 giờ, rồi để yên hỗn hợp trong hai ngày đêm và lại chưng cất, loại bỏ 10% chất cất ra lúc đầu và lúc cuối. Axit thu được ứng với hạng *t.k.h.h.* Nếu đem tinh chế axit sunfuric "acquy" thì không cần chế hóa với H_2S và chưng cất lần hai. Sau một lần chưng cất là đã thu được thành phẩm *t.k.h.h.*

Cũng có thể điều chế axit sunfuric *t.k.h.h* bằng cách dùng anhydrit sunfuric chưng cất từ *oleum* kỹ thuật cho đến bão hòa vào nước.

2. Để làm mất màu nâu hay đen của axit, người ta đã đề nghị thêm H_2O_2 vào. Khi thêm cả thảy 0,01–0,03% H_2O_2 30% và khuấy tiếp thì axit sẽ chuyển thành màu vàng tươi đến màu vàng hổ pháp. Axit hoàn toàn đen phải cần tới 1% H_2O_2.

Khi dùng một lượng H_2O_2 tối thiểu cần thiết để làm mất màu, thì có thể loại bỏ được H_2SO_5 tạo ra; trong trường hợp ngược lại thì nên thêm axit sunfurơ vào để phá hủy nó.

AXIT TELURIC

Acidum telluricum *Telluric acid* *Tellursaure*

H TeO$_4$.2H_2O TLPT 229,66

Tính chất

$H_2TeO_4.2H_2O$ là tinh thể không màu, có tỷ trọng 3,05 ở 25,5°. Ở 90° vẫn còn bền, ở 140° mất hai phân tử nước, ở 160° hoàn toàn chuyển thành anhydrit TeH$_3$. Tan trong nước. H_2TeO_4 là một axit yếu: hằng số phân ly của nó $K_1 = 7.10^{-7}$; $K_2 = 4.10^{-11}$

Bảng 76 – *Độ tan của H_2TeO_4 trong nước*

t°C	H_2TeO_4 %	t°C	H_2TeO_4 %
10	25,29	60	43,67
18	28,90	80	51,55
30	33,36	100	60,84
40	36,38	110	~ 67

Bảng 77 – *Tỷ trọng các dung dịch nước H_2TeO_4*

H_2TeO_4 %	d_4^{15}	H_2TeO_4 %	d_4^{15}
2,59	1,022	6,42	1,076
5,01	1,041	8,62	1,071

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

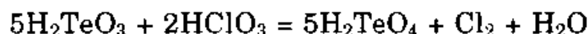
Theo ĐKKTTTTU 750–52, thành phẩm hạng *tinh khiết* phải là một chất bột tinh thể trắng, chứa ít nhất 97,5% $H_2TeO_4.2H_2O$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $H_2TeO_4.2H_2O$ hạng *tinh khiết* là (%):

Sunfat (SO_4)	0,2
Sắt (Fe)	0,02

Điều chế


$$Te + 2HNO_3 + 2HCl = H_2TeO_3 + 2NOCl + H_2O$$


$$5H_2TeO_3 + 2HClO_3 = 5H_2TeO_4 + Cl_2 + H_2O$$

Lắp một ống thủy tinh mài nhám dài 1*m* vào một bình hình nón dung tích 200*ml*, chứa 10*g* telu nghiền nhỏ, 10*ml* HNO_3 (*tinh khiết,* t.l. riêng 1,4) và 3*ml* axit clohydric (*tinh khiết,* t.l. riêng 1,19), đun đến hòa tan hoàn toàn. Trong trường hợp cần thiết thì thêm mốt ít axit clohydric nữa. Thêm từng lượng nhỏ dung dịch chứa 9*g* $HClO_3$ 20% (xem cách điều chế) vào chất lỏng thu được. Sau mỗi lần thêm $HClO_3$ đun sôi dung dịch và lắc cho tới khi clo thoát ra yếu, và chỉ khi đó mới được thêm lượng

$HClO_3$ mới. Bằng cách đó có thể tránh được việc tạo ra ClO_2 dễ nổ. Khi toàn bộ lượng $HClO_3$ đã thêm vào lượng chủ yếu của clo đã thoát ra hết thì lọc dung dịch vẩn đục hơi vàng của H_2TeO_4 qua lớp iamăng vào bình chưng dung tích 0,5–0,75*l* và cô trong chân không trên nồi cách thủy. Khi đó một lượng lớn clo thoát ra và dung dịch sẽ không màu.

Khi thấy rõ dung dịch đã bắt đầu kết tinh thì rót hỗn hợp trong bình vào một bát sứ và làm bay hơi trên nồi cách thủy. Để nguội dung dịch, thêm một nửa thể tích HNO_3 (*tinh khiết*, t.l. riêng 1,4), lọc hút lấy những tinh thể $H_2TeO_4.2H_2O$ và làm khô chân không cho đến hết clo, các oxy của clo và các oxyt của nitơ. Đem cô tiếp các dung dịch cái sẽ còn thu được một lượng lớn H_2TeO_4 tinh thể nữa. Sản phẩm là một chất bột tinh thể nhỏ trắng như tuyết. Lượng thu được gần như theo tính toán lý thuyết.

AXIT URANIC

Acidum uranicum *Uranic acid* *Urasaure Uranylhydroxyd*

H_2WO_4 TLPT 249,94

Tính chất

H_2WO_4 là chất bột vàng, t.l. riêng 5,5. Ở 100° mất ½ H_2O; khi nung mất nước biến thành anhydrit vonfamic WO_3. Axit vonfamic tan rất ít trong nước; hầu như không tan trong H_2SO_4, HNO_3, và các axit loãng: clohydric, bromhydric và iothydric, tan đôi chút trong axit clohydric đặc; tan khá nhiều trong axit flohydric và trong dung dịch rượu của HCl.

Bảng 78 – *Độ tan H_2WO_4 trong các axit*

Dung môi	t°C	WO_3 %
Axit flohydric (40% HF)	25	44,75
–nt–	50	53,7
Axit clohydric (38% HCl)	50	0,36
–nt	80	0,75

Dung dịch rượu của hydro clorua (nồng độ chưa biết)	25	5,8
–nt–	78	9,8

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Thành phẩm *t.k.h.h* phải chứa ít nhất 99,90% WO_3 sau khi nung.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong H_2WO_4 hạng *t.k.p.t* là (%):

Canxi (qui ra CaO)	0,030
Axit silic (SiS_2)	0,030
Tổng số các oxyt (Fe_2O_3 + Al_2O_3)	0,010
Nhôm oxyt (Al_2O_3)	0,003
Molypden (Mo)	0,003
Photpho (P)	0,003
Asen (As)	0,003
Lưu huỳnh tổng cộng (qui ra S)	0,005
Kim loại nặng nhóm H_2S	0,000

Điều chế

Rót dung dịch chứa 100*g* Na_2WO_4 (*tinh khiết*) trong 250*ml* nước sôi thành tia nhỏ vào một hỗn hợp nóng chứa 175*ml* axit clohydric (*tinh khiết*) và 3,5*ml* HNO_3 (*tinh khiết*) vừa khuấy mạnh và đun nhẹ liên tục. Sau 20*ph* vừa khuấy vừa rót toàn bộ hỗn hợp vào 1400*ml* nước nóng. Rửa gạn kết tủa H_2WO_3, lọc và sấy ở 80°.

AXIT XYANHYDRIC

Acidum hydrocyanicum	*Hydrocyanic acid* *Prussic acid*	*Cyanwasserstoff–saure*

HCN TLPT 27,026

Tính chất

HNC là chất lỏng không màu dễ linh động, rất dễ bay hơi, t.l. riêng 0,691. Thoát chảy –13°, T sôi +26,5°. *Hết sức độc!*

Nên bảo quản axit trong trạng thái loãng; các dung dịch nước sẽ bền hơn nếu thêm một giọt axit vô cơ yếu vào 100*ml*. HCN

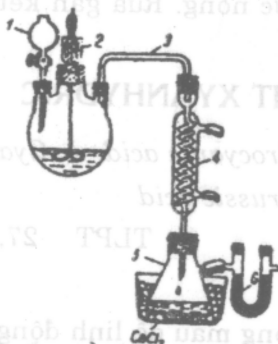
tan vô hạn trong nước, rượu, ete. HCN là một axit rất yếu. Hằng số phân ky của nó $K = 72,.10^{-10}$ ở 25°.

Bảng 79 – *Trọng lượng riêng các dung dịch nước HCN (ở 18°C)*

HNC %	T.l. riêng	HNC %	T.l. riêng
2	0,996	50	0,860
4	0,993	55	0,844
6	0,990	60	0,826
8	0,986	65	0,809
10	0,982	70	0,792
15	0,972	75	0,775
20	0,958	80	0,758
25	0,934	85	0,741
30	0,925	90	0,724
35	0,908	95	0,707
40	0,892	100	0,691
45	0,876		

Điều chế

Hết sức độc! Làm việc với HCN phải rất thận trọng, thở phải hơi HCN hay khi nó rơi vào chỗ xây xát nhỏ trên da cũng có thể gây ra người; chỉ có thể làm việc với HCN trong tủ hút mạnh.



Hình 22.: Sơ đồ dụng cụ điều chế HCN :

1. Phễu nhỏ giọt; 2. Bầu dựng có đũa khuấy; 3. Ống dẫn khí; 4. Ống sinh hàn xoắn; 5. Bình thu ngâm trong nước đá; 6. Ống chữ U chứa $CaCl_2$.

Rót 50*g* H_2SO_4 40–45% vào một bình cầu ba cổ đáy tròn dung tích 200*ml*. Đậy bình bằng các nút cao su (h.22) có các lỗ để cắm phễu nhỏ giọt *1*, bầu đựng thủy ngân *2* có đũa khuấy và ống dẫn khí *3* nối với ống sinh hàn xoắn *4*. Từ từ nhỏ dung dịch trong phễu chứa 20*g* NaCN trong 60–65*ml* nước xuống bình cầu vừa liên tục khuấy bằng máy. Phần lớn HCN được chưng lên do nhiệt thoát ra của phản ứng giữa NaCN và H_2SO_4. Đun nhẹ bình cầu cho đến khi cổ bình bắt đầu nóng (dấu hiệu cho biết nước đã bốc hơi). Thu chất chưng vào một bình nhỏ *5* chứa *5g* $CaCl_2$ hạt tẩm từ hai đến ba giọt axit clohydric có t.l. riêng 1,19. Nhúng bình thu vào nước đá và nối nó với ống chữ *U6* nạp $CaCl_2$ viên.

Sau hai giờ nối ống *6* với ống sinh hàn và bình thu (không vẽ trong hình) và khi đun bình cầu *5* sẽ chưng được HCN. Để làm khô hơi chất đó, cho nó đi qua ống chữ *U6* nhúng trong nước ấm (30–33°. Rồi cho HCN đi qua ống sinh hàn vào bình thu nhúng trong nước đá. Phương pháp này cho điều chế được HCN chứa dấu vết HCl có tác dụng giữ được HCN khỏi bị phân hủy. Hiệu suất phụ thuộc vào chất lượng NaCN và đạt gần 90%.

BẠC

Argentum *Silver* *Silber*

Ag TLNT 107,880

A. Bạc tinh khiết

Tính chất

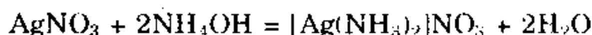
Bạc là một kim loại màu trắng, mềm, rất dễ rát mỏng, t.l. riêng 10,49, kết tinh thành hình lập phương và hình tám mặt. T chảy 960,5°, T sôi 2152°. Hoàn toàn trơ đối với nước, ở ngoài không khí dần dần bị một lớp Ag_2S mỏng bao phủ. Bạc nóng chảy ngoài không khí sẽ hấp thụ oxy, để nguội thì oxy sẽ thoát ra.

Ở nhiệt độ phòng các axit flohydric, clohydric sunfuric không tác dụng với bạc; H_2SO_4 đặc nóng hòa tan bạc tạo thành Ag_2SO_4 vă SO_2 thoát ra. Các kiềm nóng chảy và kali nitrat không tác dụng với bạc.

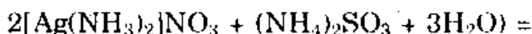
Dung môi tốt nhất là HNO_3, chuyển Ag thành $AgNO_3$.

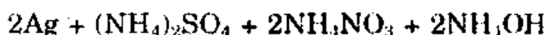
Điều chế

a) Đi từ các hợp kim có chứa đồng



$$AgNO_3 + 2NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]NO_3 + 2H_2O$$





$$2[Ag(NH_3)_2]NO_3 + (NH_4)_2SO_3 + 3H_2O) = 2Ag + (NH_4)_2SO_4 + 2NH_4NO_3 + 2NH_4OH$$

Hòa tan hợp kim trong HNO_3 loãng đun sôi, cho bay hơi dung dịch đến khô rồi làm nóng chảy khối rắn còn lại. Sau khi để nguội, đem hòa tan khối đã nóng chảy trong một lượng dư NH_4OH 1–2%, rồi để yên dung dịch trong vòng hai ngày đêm. Lọc dung dịch có chứa Ag^{2+} qua giấy lọc kép rồi pha loãng với một lượng nước như thế nào để làm lượng của Ag không vượt quá 2%. Trước khi khử dung dịch và thu được bằng $(NH_4)_2SO_3$ (*), cần phải xác định chính xác lượng $(NH_4)_2SO_3$, cần thiết. Muốn vậy, người ta lấy một thể tích xác định dung dịch $(NH_4)_2SO_3$, đun đến sôi, rồi lấy một lượng xác định dung dịch bạc–đồng đủ để cho lượng muối đó làm mất màu dung dịch. Sau đó, chế hóa tất cả dung dịch bạc với lượng dung dịch amoniac $(NH_4)_2SO_3$ đã tính trước rồi để yên hỗn hợp 48 giờ trong một bình thủy tinh nút chặt. Khi đó 1/3 lượng Ag sẽ thoát ra dưới dạng tinh thể màu hơi xám và rất óng ánh. Gạn kết tủa rồi tiếp tục kết tủa lượng bạc còn lại bằng cách đun nóng dung dịch đến 50–70°. Sau khi rửa bằng nước có chứa NH_4OH người ta đun nóng lượng bạc vừa kết tủa đó trong vài ngày với NH_4OH và cuối cùng rửa cẩn thận với nước.

b) Đi từ các hợp kim có chứa Au, Cu, Pb, Sn, As, Zn...

1. Hòa tan hợp kim HNO_3 loãng (13–16%), pha loãng dung dịch với nước cất rồi để yên, khi đó sẽ có kết tủa Au, SnO_2, Sb_2O_3... Sau khi để lắng, đem lọc qua hai lần hoặc ba lần giấy

---

(*) Có thể điều chế dung dịch $(NH_4)_2SO_3$ bằng cách cho SO_2 đi amoniac nước đến khi có phản ứng kiềm yếu. Để nguội, các tinh thể $(NH_4)_2SO_3$ sẽ thoát ra.

lọc vào một cốc lớn và kết tủa bằng axit clohydric (t.l. riêng 1,12) lấy dư (chứ không phải bằng NaCl!) Đun nóng chất lỏng với kết tủa, khi đó các kim loại sẽ tan trong nước cường thủy vừa được tạo thành (khi dùng NaCl, thì ngoài AgCl, trong kết tủa còn có thể có cả $PbCl_2$, BiOCl và SbOCl).

Lọc AgCl vừa kết tủa, đun sôi lại với axit clohydric 10% (*t.k.p.t*); sau đó rửa gạn bằng nước nóng đến hết phản ứng axit và đến khi trong nước rửa không còn phản ứng đối với Cu^{2+}($K_4Fe(CN)_6$ không được cho kết tủa nâu đỏ). Khử AgCl vừa thu được theo phương pháp dưới đây (xem mục *c*).

2. Muốn điều chế kim loại thật tinh khiết dùng để xác định trọng lượng nguyên tử. Người ta đi từ bạc đã được tinh luyện. Chuyển bạc thành $AgNO_3$ để được dung dịch nước bão hòa, rồi kết tủa năm lần bằng HNO_3 đặc và khử bằng amoni fomiat ($HCOONH_4$) cho đến bạc kim loại. Rửa cẩn thận bột Ag, sấy khô rồi nung nóng chảy ở trong thuyền làm bằng CaO. Trong quá trình điện phân tiếp sau đó, người ta lấy những giọt bạc lớn vừa điều chế làm cực dương và tiến hành với điện thế 1,34*V*. Nung chảy kết tủa tinh thể thu được ở âm cực trong dòng khí H_2 trên những thuyền làm bằng CaO. Rửa bạc thu được bằng HNO_3 loãng, sau đó bằng nước và sấy trong chân không ở 400°.

c) Đi từ muối bạc halogenua

1. Muốn tái sinh bạc từ các kết tủa AgCl, AgBr, và AgI người ta chế hóa chúng với HNO_3 loãng (13–16%) trong vòng một ngày đêm, sau đó đem lọc và rửa bằng nước. Trộn lẫn kết tủa với nước, axit hóa huyền phù bằng H_2SO_4 loãng cho đến khi có phản ứng axit yếu trên giấy congo, rồi thêm kẽm hạt vào với lượng:

235*g* trên 1*kg* AgCl

175*g* trên 1*kg* AgCBr

140*g* trên 1*kg* AgI

Hỗn hợp dần dần nóng lên do nhiệt độ của phản ứng, một phần lớn kẽm bị tan đi, còn kết tủa Ag rơi xuống đáy bình. Quá trình được coi là kết thúc khi lấy chất bột đã rửa cẩn thận bằng

nước, nó sẽ tan đi hoàn toàn trong HNO_3, nếu không đạt được như vậy, thì thêm 10% Zn nữa, rồi đun nóng vài giờ trên nồi cách thủy.

Lọc hút bột Ag, rửa cẩn thận để đuổi hết Cl (hoặc Br và Ion) chế hóa nó với H_2SO_4 10% để hòa tan lượng kẽm dư; rửa bằng nước để đuổi tan hoàn toàn SO_4^{2-}, rồi sấy khô ở 80–100°. Hiệu suất gần như theo tính toán lý thuyết.

2. Cho chất hồ nhão lỏng thu được bằng cách trộn 500*g* AgCl ướt trong *500ml* nước nóng vào một cốc sứ có lắp máy khuấy (*trong tủ hút*), cho thêm dung dịch chứa 300*g* NaOH trong 750*ml* nước, rồi đun nóng đến 35–40°, vừa khuấy liện tục vừa cho thêm 250*g* fomalin 40%. Khuấy hỗn hợp từ 2 đến 3 giờ, thêm 200*ml* fomatin nữa và nâng cao nhiệt độ dần dần trong khoảng 2 giờ lên đến 56–70°. Lọc hút kết tủa Ag, đầu tiên rửa bằng nước nóng (1*l*), sau đó bằng 500*ml* H_2SO_4 2%, 500*ml* NH_4OH 2% và cuối cùng bằng nước nóng để đuổi Cl. Sấy khô kim loại đã rửa ở 40–50°. Hiệu suất rất cao.

d) Đi từ bạc nitrat

Muốn điều chế kim loại rất tinh khiết, người ta phân điện dung dịch $AgNO_3$ bão hòa ở 25°. $AgNO_3$ này đã được kết túa lại ba lần. Khi tiến hành điện phân người ta dùng các điện cực than đã đánh sạch và đặt cách nhau 2*cm* trong những cái bao làm bằng vải thô.

Điện thế trên các chốt của thùng điện phân là 3*V*. Mật độ dòng điện là $0{,}006A/cm^2$. Lấy kết tủa Ag ra khỏi cực âm và nung chảy trong bát sứ.

e) Đi từ các chất có chứa bạc (chất trong phòng thí nghiệm, trong nhiếp ảnh...).

1. Đun sôi chất thải với kẽm hạt và axit clohydric. Tách bạc vừa khử ra khỏi Zn dư, đem rửa gạn, và sau khi hòa tan vào HNO_3 người ta dùng HCl để kết túa bạc dưới dạng AgCl. Khử AgCl bằng một trong các phương pháp đã nói ở trên (xem mục *c*).

2. Làm bay hơi chất thải đến khô, đun sôi bã khô đó với axit clohydric đặc $KClO_3$ cho đến khi không còn khí clo thoát ra. Để

lắng kết tủa, rửa gạn cẩn thận rồi khử AgCl vừa thu được như đã nói ở trên (xem mục c).

3. Muốn tách Ag ra khỏi chất thải trong nhiếp ảnh (trong những dung dịch định hình, người ta thêm NH_4OH vào cho đến khi có mùi NH_3, rồi cho tác dụng với một lượng hơi dư $(NH_4)_2S$.

Sau khi để lắng, rót chất lỏng ra, lọc hút kết tủa Ag_2S rửa bằng nước nóng, sấy khô và nung ở 950 với 1–2*g* borac khan. Để đuổi borac người ta đun sôi các hạt kim loại với nước[*].

Thử

Dung dịch chứa 2*g* kim loại trong một lượng HNO_3 tối thiểu (t.l. riêng 1, 2) phải không có màu và không được chứa chất bã không tan (Sn, Sb). Khi thêm nước vào dung dịch không được vẩn đục (Bi).

Sau khi dùng axit clohydric để kết tủa tất cả lượng bạc dưới dạng AgCl và sau khi đã làm bay hơi hết nước lọc thì không có một lượng chất bã nào còn lại.

B. Điều chế gương tráng bạc

Điều chế

Kính để tráng bạc phải được rửa cẩn thận và dùng rượu để rửa cho sạch mỡ.

1. Thêm dung dịch chứa 11*g* NaOH (*tinh khiết*) trong 500*ml* nước vào dung dịch chứa 8*g* $AgNO_3$ (*t.k.p.t*) và 13*g* NH_3NO_3 (*t.k.p.t*) trong 500*ml* nước. Hòa tan kết tủa trắng vừa rơi xuống bằng cách thêm *từng giọt* NH_4OH[*]. Sau khi lọc, ta thu được một dung dịch gọi là dung dịch *I*.

Thêm 16*g* axit tactric (hoặc 8*ml* HNO_3 t.l. riêng 1,4) vào dung dịch chứa 160*g* đường tinh luyện trong 500*ml* nước; đun sôi chất lỏng trong bình có ống sinh hàn ngược cho đến khi có màu hơi

---

[*] Cũng có thể biến Ag_2S thành $AgNO_3$ bằng cách hoà tan nó trong HNO_3

[*] Nếu vô tình thêm thừa một ít NH_4OH, thì phải rót từng giọt dung dịch $AgNO_3$ 1% cho đến khi xuất hiện vẩn đục, vẩn đục không bị mất khi lắc.

vàng (gần 30*ph*). Sau khi làm lạnh pha loãng chất lỏng 10 lần và thu được một dung dịch gọi là dung dịch *II*.

Muốn tráng bạc người ta trộn dung dịch *I* với *II*, dung dịch *II* lấy ít hơn dung dịch *I* từ 10–15 lần. Rót *nhanh* hỗn hợp trên bề mặt thủy tinh muốn tráng.

Nếu muốn tráng bình cầu thì rót 10–20*ml* hỗn hợp của dung dịch *I* và *II* vào trong bình cầu đã rửa sạch, rồi lắc vài ba phút.

2. Muốn tráng kính còn có thể dùng hỗn hợp gồm 20*ml* dung dịch $AgNO_3$ 3% với 0,5*ml* alcol metylic và 0,5*ml* fomalin.

BẠC BROMUA

Argentum bromatum	*Silver bromide*	*Silberbromid*
		Bromsilber

AgBr TLPT 187,796

Tính chất

AgBr là chất bột trắng hơi vàng, hầu như không tan trong nước ($3{,}57.10^{-5}$%; *TT* = $7{,}7.10^{-13}$ ở 25°) và trong pyperidin. Ở 422° nóng chảy thành một chất lỏng hơi đỏ có t.l. riêng 6,47.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTTTU 1088–54, thành phẩm *tinh khiết* phải tan hoàn toàn trong natri thiosunfat và phải chứa không quá 0,2% những chất tan trong nước và 0,002% các nitrat (NO_3). Ngoài ra, còn phải tiến hành kiểm tra *độ tan của thành phẩm trong dung dịch natri thiosunfat.* Hòa tan 1*g* thành phẩm trong *50ml* dung dịch natri thiosunfat 10%. Dung dịch vừa thu được phải trong suốt.

A. *Bạc bromua thường*

Điều chế

Thêm một dung dịch chứa 40*g* KBr trong 160*ml* nước vào dung dịch đã đun nóng đến 50° chứa 54,4*g* $AgNO_3$ trong 520*ml* nước. Lọc hút kết tủa AgBr, rửa và sấy khô trên nồi cách thủy. Thu được 60*g* (100%).

Mọi công việc làm với AgBr phải tiến hành trong chỗ tối.

B. Bạc bromua keo

Điều chế

Thêm 1–2*ml* dung dịch $AgNO_3$ 0,1*N* vào hỗn hợp gồm 2–3*ml* dung dịch KBr 0,01*N* và 100*ml* nước. Khi đó sẽ tạo thành hydroxon màu xám.

BẠC CLORUA

Argentum chloratum *Silver chloride* *Silberchlorid Chlorsilber*

AgCl TLPT 145,337

Tính chất

AgCl là chất bột vô định hình, màu trắng, nhạy đối với ánh sáng, t.l. riêng 5,56. Ít tan trong nước ($TT = 1,56.10^{-10}$ ở 25°) và trong các axit, tan nhiều khi đun sôi trong axit clohydric đặc, tan một ít trong các dung dịch NaCl và NH_4Cl đậm đặc, tan nhiều trong NH_4OH. Nóng chảy ở 455° và khi để nguội thì đông lại thành khối như sừng.

Bảng 80 – *Độ tan AgCl trong nước*

t°C	AgCl %	t°C	AgCl %
1,6	$0,56.10^{-4}$	25	$1,9.10^{-4}$
10	$0,89.10^{-4}$	50	$5,2.10^{-4}$
18	$1,6.10^{-4}$	100	$21,7.10^{-4}$

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TU 419–51, thành phẩm *tinh khiết* phải chứa nhiều nhất là 0,02% những chất tan trong nước và 0,005% các clorua tan. Ngoài ra phải kiểm tra thành phẩm như sau:

1. *Amoniac*. Thêm 5*ml* NaOH 10% vào 5g thành phẩm. Đun cẩn thận và thử hơi bay lên ở trên giấy quỳ đỏ. Không được có màu chàm.

2. *Phản ứng của dung dịch nước.* Lắc 20 ± 0,01g thành phẩm với 200*ml* nước rồi đem lọc. Dung dịch phải có phản ứng trung tính đối với giấy quỳ.

A. Bạc clorua thường

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm dùng làm thuốc thử, người ta thêm dung dịch axit clohydric hoặc NaCl (*t.k.p.t*) vào dung dịch $AgNO_3$ (*t.k.p.t*) cho đến khi ngưng thoát kết tủa. Lọc AgCl vừa rơi xuống, rửa và sấy khô trong tối ở 80–90°.

B. Bạc clorua keo

Điều chế

1. Thêm 1–2*ml* $AgNO_3$ 0,1*N* vào hỗn hợp chứa 2–3*ml* dung dịch HCl 0,1*N* trong 100*ml* nước, hydroxon không bền màu trắng sữa sẽ được tạo thành.

2. Thêm nước clo vào dung dịch keo bạc màu thẫm cho đến khi mất màu. Thu được một chất lỏng màu trắng hoặc màu vàng tươi, ở trạng thái đủ loãng nó trong suốt và có vẻ trắng đục.

Khi thêm một lượng nhỏ axit, vô cơ hoặc muối vô cơ vào thì AgCl sẽ rơi xuống dưới dạng bình thường, không tan. Khi tết tủa bằng natri axetat hoặc bằng gelatin và bằng natri xitrat, người ta thu được dạng AgCl chỉ tan một chút trong nước.

BẠC CROMAT

Argentum chromicum *Silver chromate* *Silberchromat*

Ag_2CrO_4 TLPT 331,77

Tính chất

Ag_2CrO_4 là chất bột vô định hình màu đỏ (hoặc là tinh thể không rõ ràng), tan ít trong nước ($2{,}5–3{,}0.10^{-3}\%$). Không tan trong CH_3COOH kết tinh được; trong CH_3COOH loãng tan ít hay nhiều tùy thuộc vào nồng độ axit. Tan trong HNO_3 và NH_4OH.

Điều chế

Khuấy và rót từ từ dung dịch chứa 170*g* $AgNO_3$ trong 600*ml* nước vào dung dịch chứa 100*g* K_2CrO_4 trong 400*ml* nước. Lọc gạn chất lỏng, lọc hút kết tủa và sấy ở 80–90°.

Thu được 162*g* (97,5%).

BẠC BICROMAT

Argentum bichromicum *Silver bichromate* *Silberbichromat*



$Ag_2Cr_2O_7$ TLPT 431,78

Tính chất

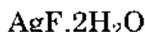
$Ag_2Cr_2O_7$ là những tinh thể hình thoi, mỏng như lá, màu đỏ óng ánh, t.l. riêng 4,77, ít tan trong nước (0,0083% ở 15°; *TT* = 2.10^{-7} ở 25°). Tạo thành Ag_2CrO_4 khi đun sôi với nước; khi để nguội từ dung dịch lại thoát ra các tinh thể $Ag_2Cr_2O_7$, tan nhiều trong HNO_3 và NH_4OH.

Điều chế

Rót một dung dịch đun sôi chứa 30*g* $Ag_2Cr_2O_7$ (*t.k.p.t*) và 300*g* HNO_3 (*t.k.h.h*, t.l. riêng 1,15) trong 600*ml* nước vào dung dịch sôi chứa 34*g* $AgNO_3$ (*t.k.h.h*) trong 340*ml* nước. Để hỗn hợp nguội từ từ, khi đó sẽ thoát ra những tinh thể đỏ óng ánh. Lọc hút những tinh thể đó, rửa với một ít nước lạnh và sấy khô trên H_2SO_4 ở trong bình hút ẩm.

BẠC FLORUA

Argentum fluoratum *Silver fluoride* *Silber fluorid*
Fluorsilber



$AgF.2H_2O$ TLPT 162,91

Tính chất

$AgF.2H_2O$ là những tinh thể không màu, khá không bền, thuộc hệ lập phương, t.l. riêng 5,85, chảy rữa ngoài không khí

ẩm. Khi để lâu trên H_2SO_4, đặc biệt để trong chân không, nó mất nước và HF, đen lại do có Ag thoát ra và biến thành muối bazơ trên bề mặt. Tan trong nước (40% ở 20°), muối khan nóng chảy ở 435°.

Điều chế

Thêm dần dần chất hồ nhão đã nghiền chứa 70*g* Ag_2O trong 100*ml* nước vào dung dịch đun nóng chứa 41*g* HF 40% (*t.k.p.t*).

Bảng 81 – *Tỷ trọng các dung dịch nước AgF*

AgF %	d_4^{18}	AgF %	d_4^{18}
1	1,0088	12	1,1316
2	1,0191	14	1,1572
4	1,0399	16	1,1837
6	1,0613	18	1,2110
8	1,0838	20	1,2394
10	1,1071		

trong 160*ml* nước, dung dịch này để ở trong bát bạc (ở trong tủ hút!). phải theo dõi để phản ứng của dung dịch luôn luôn là axit đối với giấy congo. Cô dung dịch trên nồi cách thủy ở trong tủ hút cho đến khi kết tinh. Thu được 91*g* (gần 90%).

BẠC IODUA

Argentum jodatum *Silver iodide* *Silberjodid Jodsilber*

AgI TLPT 234,79

A. Bạc iodua thường

Tính chất

AgI là chất bột vô định hình màu vàng tươi, t.l. riêng 5,68, hầu như không tan trong nước ($2,1.10^{-7}$%, *TT* = $1,5.10^{-16}$ ở 26°) trong NH_4OH (0,04% trong NH_4OH 10%) và trong các axit loãng. Tan trong các dung dịch KI đặc, trong $Na_2S_2O_3$ và trong metylamin. Nhạy đối với ánh sáng. Ở 552° nóng chảy thành chất lỏng màu vàng, ở nhiệt độ cao hơn có màu đỏ nâu.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm AgI *tinh khiết* (theo ĐKKTTTTU–2024–54) như sau (%):

Chất không tan trong nước	0,05
Clorua (Cl)	0,1

Ngoài ra, phải kiểm tra thành phẩm như sau:

1. *Đồng*. Lắc mạnh 2 ± 0,015 thành phẩm với 40*ml* NH_4OH 10%, để lắng rồi lọc. Dung dịch vừa thu được khi nhìn trên nền giấy trắng phải không có màu lam.

2. *Phản ứng của dung dịch. Rót* 100*ml* nước vào 4*g* thành phẩm, rồi vừa khuấy đều vừa đun đến sôi. Lọc dung dịch đã để lắng qua giấy lọc khô, bỏ phần nước lọc đầu tiên. Nước lọc còn lại phải có phản ứng trung tính trên giấy quỳ.

Điều chế

Thêm dung dịch đã đun nóng đến 50° chứa 47,55*g* KI trong 95*ml* nước vào dung dịch nóng (50°) chứa 50*g* $AgNO_3$ trong 50*ml* nước ở trong phòng tối. Lọc hút kết tủa, rửa cẩn thận rồi sấy khô trên nồi cách thủy. Tất cả việc làm với AgI đều phải tiến hành ở tg tối hoặc ở dưới ánh sáng đỏ.

B. Bạc iodua keo

Điều chế

Thêm 1–2*ml* dung dịch $AgNO_3$ 0,1*N* vào hỗn hợp chứa 2–3*ml* dung dịch KI 0,1*N* và 100*ml* nước. Thu được hydroxon màu lục vàng. Không cần thẩm tích hydroxon này vẫn có thể giữ lâu hàng tháng. Người ta không thể làm sạch hoàn toàn dung dịch bằng cách thẩm tích được.

Xôn đậm đặc hơn, nhưng kém bền hơn sẽ thu được khi rót 7–8*ml* dung dịch $AgNO_3$, 0,1*N* vào 20*ml* dung dịch KI 0,05*N*.

BẠC NITRAT

Argentum nitricum *Silver nitrate* *Silbernitrat Hollenstein*

$AgNO_3$ TLPT 169,888

Tính chất

$AgNO_3$ là những phiến hình thoi không màu, t.l. riêng 4,3551, nóng chảy ở 208,5° và bị phân hủy khi nung đỏ. Không bị phân huỷ dưới tác dụng của ánh sáng nếu không có mặt các chất hữu cơ; nếu có các chất hữu cơ thì nó sẽ hóa đen. Vì thế nó đã để lại vết đen trên tay, trên các đồ vật,... Dễ tan trong nước và trong glyxerin. Tan được trong các alcol etylic, metylic và isopropylic, khó tan hơn trong axeton và benzen. Rất dễ tan trong benzonitryl. Hầu như không tan trong HNO_3 đặc. *Độc.*

Bảng 82 – *Độ tan $AgNO_3$ trong nước*

t°C	$AgNO_3$ %	t°C	$AgNO_3$ %
0	53,5	70	84,6
10	63,5	80	86,7
20	68,3	90	88,4
30	73,8	100	90,1
40	77,0	110	91,7
50	80,0	125	94,2
60	82,5	133	95,1

Bảng 83 – *Tỷ trọng của dung dịch nước $AgNO_3$*

$AgNO_3$ %	d_4^{18}	$AgNO_3$ %	d_4^{18}
5	1,0422	35	1,3945
10	1,0893	40	1,4773
15	1,1404	45	1,5705
20	1,1958	50	1,6745
25	1,2555	55	1,7895
30	1,3213	60	1,9158

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 1277–41, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99,80% $AgNO_3$, thành phẩm hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất 99,75%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $AgNO_3$ khác nhau như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Chất không bị HCl kết tủa	0,04	0,06
Sunfat (SO_4)	0,004	0,006
Sắt (Fe)	0,0004	0,0007

Ngoài ra, thành phẩm phải thử để tìm:

1. *Chì, bitmut, đồng.* Thêm amoniac 20% vào trong dung dịch chứa 2*g* thành phẩm trong 20*ml* nước đã axit hóa bằng vài ba giọt HNO_3 cho đến khi tan kết tủa vừa tạo thành. Dung dịch vừa thu được khi nhìn dưới ánh sáng truyền qua trên nền giấy trắng phải không được có màu lam, còn dưới ánh sáng phản chiếu trên nền giấy đen phải không được có màu trắng đục. Để so sánh người ta làm một thí nghiệm khống.

2. *HNO_3 tự do.* Cho vào hai bình cầu dung tích 50*ml*, mỗi bình 1*g* thành phẩm và 10*ml* nước. Thêm vào cả hai bình cầu mỗi bình một giọt dung dịch metyl đỏ 0,1% trong alcol etylic rồi thêm vào một trong hai bình một giọt H_2SO_4 1*N*. Màu hồng trong bình cầu thứ hai phải đậm hơn trong bình cầu thứ nhất.

Điều chế

a) Đi từ bạc "ngân hàng" (mẫu 999). Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta thêm dần 60*g* vỏ bào bạc (*trong tủ hút*) vào dung dịch đã đun nóng đến 50° chứa 43*ml* HNO_3 *t.k.h.h*, t.l. riêng 1,4 trong 45*ml* nước. Sau khi tan hoàn toàn, đem lọc chất lỏng, làm bay hơi nước lọc đến khi tạo thành váng tinh thể và khuấy cho nguội.

Lọc hút các tinh thể $AgNO_3$, rửa hai lần bằng nước ướp đá. Làm bay hơi nước cái cùng với nước rửa rồi cho kết tinh như đã nói ở trên.

Trộn lẫn hai lần tinh thể, sấy ở 110° và đóng vào lọ thủy tinh màu da cam. Thu được 95*g* (90%).

Nước cái sau lần kết tinh thứ hai có thể chứa Cu và phải tinh chế theo cách đặc biệt (xem ở dưới).

b) Đi từ các hợp kim có chứa đồng

1. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* đi từ hợp kim có chứa vài phần trăm Cu, người ta làm như sau: hòa tan hợp kim vào HNO_3 20–40% cho bão hòa. Chia dung dịch ra làm hai phần; dùng KOH để kết tủa Ag_2O cùng với tạp chất $Cu(OH)_2$ của phần dung dịch thứ nhất [*]. Rửa kết tủa rồi trộn lẫn với phần dung dịch còn lại; khi đó tất cả lượng đồng chứa trong dung dịch sẽ kết tủa hoàn toàn dưới dạng $Cu(OH)_2$, còn Ag_2O sẽ từ kết tủa chuyển vào dung dịch. Lọc hỗn hợp, làm bay hơi nước lọc và cho kết tinh $AgNO_3$ như đã mô tả ở trên. Để tận dụng Ag còn lại trong kết tủa $Cu(OH)_2$, người ta chế hóa kết tủa đó với axit clohydric; dùng kẽm thử AgCl còn lại không tan đến Ag kim loại.

2. Muốn điều chế $AgNO_3$ dùng làm thuốc thử, người ta đi từ các hợp kim nghèo bạc hơn, nhưng trong đó Ag vẫn nhiều hơn Cu; hòa tan hợp kim trong HNO_3, lọc, làm bay hơi và kết tinh như bình thường. Rửa các tinh thể $AgNO_3$ có chứa $Cu(NO_3)_2$ bằng nước hoặc trong trường hợp có một lượng đồng lớn, bằng dung dịch HNO_3 5–10%. Kết tinh lại các tinh thể đạ rửa từ nước nóng; có thể dùng nước rửa có chứa một $AgNO_3$ đáng kể để rửa các tinh thể trong lần điều chế sau. Vì mất mát khi kết tinh, nên hiệu suất thấp.

3. Thành phẩm điều chế được từ những hợp kim, trong đó lượng đồng lớn hơn trọng lượng bạc cần phải được tinh chế lại.

Làm nóng chảy các tinh thể $AgNO_3$ đã rửa theo phương pháp trước và có chứa $Cu(NO_3)_2$ trong bát bằng platin khoảng một giờ ở 290–300°. Khi đó, $Cu(NO_3)_2$ bị phân hủy, còn lại CuO, $AgNO_3$ hầu như không bị thay đổi. Sau khi nguội đem hòa tan khối nóng chảy trong nước, lọc CuO, axit hóa nước lọc bằng HNO_3 rồi cho bay hơi để kết tinh.

---

[*] Phần trăm của dung dịch lấy ra ít nhất là lớn hơn ba lần hàm lượng phần trăm của Cu trong hợp kim. Chẳng hạn, nếu hợp kim chứa 3% Cu, thì kết tủa cần phải lấy 9 – 10% dung dịch.

4. Đối với những hợp kim rất nghèo bạc (đến 30%) hợp lý hơn cả là sau khi hòa tan hợp kim trong HNO_3, người ta kết tủa tất cả lượng bạc dưới dạng AgCl bằng axit clohydric. Sau khi rửa, khử AgCl đến kim loại (xem ở trên). Chuyển bạc tinh khiết sang $AgNO_3$ bằng cách hòa tan trong HNO_3.

BẠC NITRIT

Argentum nitrosum *Silver nitrite* *Silbernitrit*

$AgNO_2$ TLPT 153,888

Tính chất

$AgNO_2$ là những tinh thể hình kim nhỏ như sợi tóc, màu vàng sáng gần như trắng, thuộc hệ tà phương, t.l. riêng 4,45, hóa đen dưới tác dụng của ánh sáng và không khí vì tạo thành $AgNO_3$ và Ag. Tan rất ít trong nước (0,32% ở 20°; *TT* = $5,6.10^{-4}$ ở 25°). Dễ tan trong NH_4OH và trong axetonitryl. Bị phân hủy khi đun nóng.

Điều chế

Rót lẫn với nhau hai dung dịch nóng gồm 118*g* $AgNO_3$ trong 500*ml* nước và 50*g* $NaNO_2$ trong 500*ml* nước. Rửa gạn kết tủa $AgNO_2$ vừa tách ra, rồi sấy khô trong tủ sấy. Thành phẩm cần phải tránh ánh sáng. Thu được 100*g* (95%).

Thử

0,3*g* thành phẩm phải tan hoàn toàn trong 5*ml* HNO_3 loãng cũng như trong 5*ml* NH_4OH loãng. Khi đun nóng mẫu thành phẩm thử trong ống nghiệm không được có nước thoát ra. Để xác định các tạp chất không bị HCl kết tủa, người ta hòa tan 2*g* thành phẩm trong HNO_3 lãong, thêm 100*ml* nước, đun nóng đến sôi rồi kết tủa với 2*ml* axit clohydric. Để nguội, lọc vào cốc đĩa cân, rồi cho nước bay hơi đến khô, Bã còn lại không được quá 100*ml* nước, đun nóng đến sôi rồi kết tủa với 2*ml* axit clohydric. Để nguội, lọc vào cốc đĩa cân, rồi cho nước bay hơi đến khô. Bã còn lại không được quá 0,03%.

BẠC OXYT

Argentum oxydatum *Silver oxide* *Silberoxyd*

Ag_2O TLPT 231,760

Tính chất

Ag_2O là chất bột nâu, t.l. riêng 7,52, sau khi sấy (ở 60–80°) có màu hầu như đen. Bạc oxyt tan một ít trong nước (0,006–0,009%) và có phản ứng kiềm. Khi để trong tối, ở trạng thái khô cũng như trạng thái ướt nó đều bền; nhưng ở ngoài ánh sáng dần dần bị phân hủy thành Ag có kiền thì fomalin khử được Ag_2O đến bạc kim loại.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTTTU 927–53, thành phẩm khô hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất 99% Ag_2O; lượng hao hụt khi sấy (ở 100°) không được vượt quá 0,02%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm Ag_2O *tinh khiết* như sau (%):

Chất không tan trong HNO_3	0,03
Sắt, đồng, asen (tổng số)	0,1

Điều chế

Thêm 125*g* NaOH(*t.k.h.h*) ở dạng dung dịch 10% vào dung dịch đặc chứa 500*g* $AgNO_3$ (*t.k.h.h*) rồi rửa gạn kết tủa vừa lắng xuống. Phải đuổi hết CO_2 tan trong nước rửa; muốn vậy, cho không khí không có CO_2 đi qua nước đó trong một thời gian lâu.

Sau khi rửa, đem lọc để tách một phần lớn nước bám trong kết tủa. Cần phải quay ly tâm khối chất còn ướt, chuyển thành phẩm vào bình cầu có hai ống dẫn, một ống được nối với bơm hút bằng nước. Ống kia cho xuống đến tận bề mặt Ag_2O và qua ống đó cho không khí khô không có CO_2 đi vào. Đặt bình cầu lên nồi cách thủy đã đun nóng đến 85–88° và sau khi bơm chạy, không khí sẽ bị hút qua; sau ba ngày quá trình sấy sẽ kết thúc.

BẠC SUNFAT

Argentum sulfuricum *Silver sulfate* *Silbersulfat*

Ag_2SO_4 TLPT 311,826

Tính chất

Ag_2SO_4 là những tinh thể nhỏ, hình thoi, t.l. riêng 5,40, ít tan trong nước ($TT = 7{,}7.10^{-5}$ ở 25°), dễ tan trong NH_4OH và không tan trong rượu. Tương đối dễ tan trong H_2SO_4 đặc, nhưng lại kết tủa khi pha loãng dung dịch bằng nước.

Bảng 84 – *Độ tan Ag_2SO_4 trong nước*

t°C	Ag_2SO_4 %	t°C	Ag_2SO_4 %
0	0,57	60	1,14
10	0,69	80	1,28
20	0,79	100	1,39
40	0,97		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo D9KKTTT 810–53, thành phẩm *tinh khiết* phải chứa ít nhất 99,5% Ag_2SO_4.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong Ag_2SO_4 hạng *tinh khiết* như sau (%):

Chất không tan trong HNO_3	0,05
Nitrat (NO_3)	0,1
Đồng (Cu)	0,01
Chất không bị HCl kết tủa	0,1
Sắt (Fe)	0,002

Điều chế

Thêm dung dịch nóng đã lọc sạch chứa 13,2*g* $(NH_4)_2SO_4$ (*t.k.p.t*) trong 20*ml* nước vào dung dịch chứa 34*g* $AgSO_3$ (*t.k.p.t*) trong 20*ml* nước nóng. Sau khi nguội lọc hút kết tủa tinh thể Ag_2SO_4, rửa bằng nước lạnh rồi sấy. Thu được 28*g* (89%).

BẠC XYANUA

Argentum cyanatum — *Silver cyanide* — *Silbercyanid cyansilber*

$AgCN$ TLPT 133,899

AgCN là chất bột trắng, t.l. riêng 3,69, tan trong NH_4OH, $Na_2S_3O_3$ và $K_4Fe(CN)_6$. Hầu như không tan trong nước ($TT = 2,2.10^{-12}$ ở 20°). Hóa nâu ở ngoài ánh sáng. Khi đun nóng ngoài không khí thì nóng chảy ở gần 235°, biến thành chất lỏng đỏ nâu và thoát ra một phần xyanogen; khi hóa rắn tạo thành một khối màu xám, khối này khi nung ngoài không khí sẽ cho bạc tinh khiết. H_2SO_4 loãng (1:1) khi đun sôi phân hủy AgCN, tạo thành Ag_2SO_4 (*thận trọng, hơi HCN độc!*)

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong thuốc thử AgCN như sau (%):

Chất không tan trong NH_4OH 25%	0,001
Đồng (Cu)	0,0005
Sắt (Fe)	0,0000
Kiềm	0,001
Nitrat (NO_3)	0,0002

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm dùng làm thuốc thử, người ta thêm dung dịch KCN (*tinh khiết, cẩn thận, độc!*) vào dung dịch $AgNO_3$ (*t.k.p.t*), tránh dư KCN. Nếu KCN đem dùng có chứa KCNO và K_2CO_3, thì có thể tinh chế thành phẩm thu được để loại AgCNO và Ag_2SO_3 bằng cách chế hóa với HNO_3 loãng; nhưng KCN không được chứa Cl^- và $Fe(CN)_6^{4-}$, vì những ion đó sẽ ở lại trong thành phẩm.

Sấy khô AgCN thu được ở nhiệt độ không cao hơn 126° (ở nhiệt độ cao hơn nó hóa nâu).

BARI AXETAT

Barium aceticum *Barium acetate* *Bariumacetat*

$Ba(CH_3COO)_2.3H_2O$ TLPT 309,50

Tính chất

$Ba(CH_3COO)_2.3H_2O$ là những tinh thể đơn tà; dễ lên hoa trong không khí. Ở nhiệt độ 25–44° bari axetat kết tinh với một phân tử nước, trên 44° hóa khan. Dễ tan trong nước.

Bảng 85 – *Độ tan $Ba(CH_3COO)_2$ trong nước*

t°C	$Ba(CH_3COO)_2$ %	t°C	$Ba(CH_3COO)_2$ %
0,3	37,0	50	43,5
7,9	38,1	60	42,8
17,9	40,8	70	42,5
26,2	43,3	80	42,5
40,5	44,1	90	42,7

Bảng 86 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $Ba(CH_3COO)_2$*

$Ba(CH_3COO)_2$ %	d_4^{18}	$Ba(CH_3COO)_2$ %	d_4^{18}
1	1,0059	18	1,1421
2	1,0133	20	1,1599
4	1,0282	22	1,1782
6	1,0433	24	1,1970
8	1,0587	26	1,2161
10	1,0745	28	1,2356
12	1,0908	30	1,2554
14	1,1075	35	1,3069
16	1,1246	40	1,3608

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 5816–51, bất kỳ hạng thành phẩm nào cũng phải chứa ít nhất 98% $Ba(CH_3COO)_2.3H_2O$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm như sau (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,01	0,02	0,05
Kim loại kiềm (dưới dạng sunfat)	0,02	0,05	0,1
Canxi và stronti (dưới dạng sunfat)	0,02	0,1	0,2
Clorua (Cl)	0,002	0,005	0,01
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,001	0,002
Sắt (Fe)	0,0005	0,0005	0,001
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,00025	0,002	0,005

Điều chế

Người ta điều chế thành phẩm hạng *tinh khiết* hay *t.k.p.t* như sau:

Lấy một dung dịch đun nóng chứa 215*ml* 16% CH_3COOH, cho vào đó từng nhúm $Ba(OH)_2$ (*tinh khiết*)[*] cho đến khi phản ứng trung hòa (chàm bromthymol cho màu lục vàng). Lượng $Ba(OH)_2.8H_2O$ tiêu thụ là 55–58*g*. Sau đó cho thêm 2–3*g* than hoạt tính vào dung dịch, đun sôi trong mấy phút, lọc nóng hỗn hợp và nhỏ thêm từ hai đến ba giọt CH_3COOH vào phần nước lọc rồi cô đến t.l. riêng 1,39 (ở nhiệt độ sôi).

Để nguội dung dịch xuống 20°, thêm vào đó 100*ml* rượu, trộn đều và để yên 10–12 giờ. Lọc hút tinh thể vừa tách ra và phơi khô ở nhiệt độ phòng trong một ngày đêm (cho đến khi hết mùi rượu). Thu được 28–30*g*.

BARI CACBONAT

Barium carbonicum *Barium carbonate* *Barium carbonat*

$BaCO_3$ TLPT 197,37

(*) Có thể thay thế $Ba(OH)_2.8H_2O$ bằng 38g $BaCO_3$

Tính chất

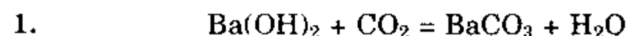
$BaCO_3$ là những tinh thể hình sáu góc, hút nước, t.l. riêng 4,4, T chảy gần 1740° (dưới áp suất). Chỉ bị phân hủy và mất CO_2 ở nhiệt độ nóng sáng trắng, bị phân hủy nhanh hơn trong ngọn lửa hồ quang điện(*). Ở 1100° áp suất của CO_2 bằng 20*mmHg*. Rất khó tan trong nước ngay cả khi đun sôi ($1,62.10^{-3}$ ở 13°, *TT* = $8,1.10^{-9}$ ở 18°, tan được một ít trong nước có chứa CO_2 do tạo thành bari hydrocacbonat $Ba(HCO_3)_2$. Ngay khi lạnh tan được trong các dung dịch NH_4Cl và NH_4NO_3 để tạo thành phức chất.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $BaCO_3$ (theo TCQG 4158–48) như sau (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong axit clohydric	0,01	0,02	0,1
Clorua (Cl)	0,001	0,002	0,01
Độ kiềm (qui ra $Ba(OH)_2$)	0,01	0,02	0,05
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,001	0,002	0,005
Kim loại kiềm (dưới dạng sunfat)	0,05	0,1	0,25
Canxi và stronti (dưới dạng sunfat)	0,1	0,25	0,5
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,001	0,002
Sắt (Fe)	0,0005	0,001	0,002
Sunfua (S)	0,0002	0,0005	0,001

Điều chế



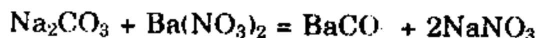
1. $$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3 + H_2O$$

Người ta điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* như sau: cho khí CO_2 lội qua một dung dịch nóng chứa 320*g* $Ba(OH)_2.8H_2O$ (*t.k.p.t*) trong 2*l* nước; khi nào thử lấy một mẫu dung dịch đã lọc

(*) Có lẽ $BaCO_3$ bị phân ly nhanh ở nhiệt độ 1200°

và cho thêm vào đó Na_2CO_3 mà thấy không có kết tủa hiện ra nữa thì thôi. Lọc hút $BaCO_3$ vừa tách ra, rửa và sấy khô ở 100°. Thu được vào khoảng 200*g*.

2. Cũng có thể điều chế thành phẩm hạng *tinh khiết* bằng phương pháp khác.



$$Na_2CO_3 + Ba(NO_3)_2 = BaCO_3 + 2NaNO_3$$

Đun nóng một dung dịch 140*g* $Na_2CO_3.10H_2O$ (*tinh khiết*) trong 500*ml* nước, đổ vào đó đồng thời khuấy đều, một dung dịch thứ hai chứa 180*g* $Ba(NO_3)_2$, trong dung dịch lượng Na_2CO_3 còn thừa phải rất ít (thêm $Ba(NO_3)_2$ vào mẫu dung dịch thử chỉ thấy hơi vẩn đục). Trộn hỗn hợp, để lắng và giữ kết tủa bằng nước nóng (70°) cho đến khi tách hết ion NO_3 (thử với diphenylamin) (*). Lọc hút kết tủa và sấy khô ở 100°. Lượng thu được gần bằng lượng tính toán theo lý thuyết.

BARI CLORAT

Barium chloricum *Barium chlorate* *Barium chlorat*

$Ba(ClO_3)_2.H_2O$ TKPT 322,29

Tính chất

$Ba(ClO_3)_2.H_2O$ là những tinh thể đơn tà trong suốt. T.l. riêng 3,18. dễ tan trong nước, khó tan trong rượu, tan được trong axeton. Ở 120° mất nước kết tinh và khi đun từ từ đến 250° bị phân tích cho ra $Ba(ClO_4)_2$ và $BaCl_2$ (một phần oxy bị tách ra):



$$4Ba(ClO_3)_2 = 3Ba(ClO_4)_2 + BaCl_2$$

khi đun nhanh, bị phân tích và nổ. Hỗn hợp với các chất nổ khác, khi va chạm hay khi đun nóng sẽ nổ. Vì vậy cần phải chú ý khi sử dụng $Ba(ClO_3)_2$.

(*) Cần thiết phải kiểm tra ion NO_3^{2-} không những trong nước rửa mà cả trong kết tủa bằng cách hoà tan một mẫu kết tủa HCl

Bảng 87 – *Độ tan $Ba(ClO_3)_2.H_2O$ trong nước*

t°C	$Ba(ClO_3)_2$ %	t°C	$Ba(ClO_3)_2$ %
0	16,9	60	40,05
10	21,23	70	43,04
20	25,26	80	45,90
25	27,53	90	48,70
30	29,43	99,1	51,17
40	33,16	105	52,67
50	36,69		

Bảng 88 – *Tỷ trọng của các dung dịch nước $Ba(ClO_3)_2$*

Ba(ClO3)2 %	d_4^{15}	Ba(ClO3)2%	d_4^{15}
1,53	1,0118	10,12	1,0867
3,94	1,0319	14,82	1,1315
6,52	1,0542		

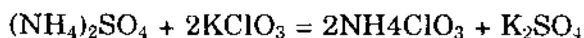
Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTTU 849–53, Thành phần hạng tinh khiết phải chứa ít nhất 98,5% $Ba(ClO_3)_2.H_2O$.

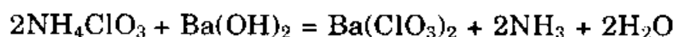
Lượng tạp chất tối đa trong $Ba(ClO_3)_2.H_2O$ hạng tinh khiết như sau (%):

Chất không tan trong nước	0,01
Clorua (Cl)	0,01
Nitơ tổng cộng (quy ra N)	0,01
Kim loại kiềm và canxi (dưới dạng sunfat)	0,20
Kim loại nặng nhóm H_2S (quy ra Pb)	0,002
Sắt (Fe)	0,05

Điều chế



$$(NH_4)_2SO_4 + 2KClO_3 = 2NH4ClO_3 + K_2SO_4$$



$$2NH_4ClO_3 + Ba(OH)_2 = Ba(ClO_3)_2 + 2NH_3 + 2H_2O$$

Lấy 60g $(NH_4)_2SO_4$ và 100g $KclO_3$ hoà tan trong 300ml nước nóng trong bát sứ. Có dung dịch đồng thời khuấy cho đến khi thu được một thứ hồ lỏng, để nguội, chuyển khối này vào bình cầu và xử lý với dung dịch 80% rượu lấy nhiều gấp bốn lần. Lọc K_2SO_4 vừa tách ra và rửa với rượu; cô nước lọc để cho rượu bay ra hết. Phần còn lại sau khi cô có chứa NH_4ClO_3 (*), cho vào bát sứ và đun cách thuỷ, thêm vào đó 150ml dung dịch bão hoà $Ba(OH)_2$ và đun nóng cho đến khi hết mùi amoniac và đến khi được một chất lỏng có phản ứng kiềm rõ rệt. Đun dung dịch trên nồi cách thuỷ đến gần khô. Hoà tan nó với lượng nước nhiều gấp năm lần. Cho khí CO_2 lội qua dung dịch để kết tủa $Ba(OH)_2$ còn thừa, lọc bỏ kết tủa còn phần nước lọc thì cho bốc hơi cho đến khi bắt đầu kết tinh. Thu được gần 100g.

BARI CLORUA

Barium chloratum *Barium chloride* *Barium chloid*

$BaCl_2.2H_2O$ TLPT 244,31

Tính chất

$BaCl_2.2H_2O$ là những thỏi hình thoi óng ánh, không màu. T chảy (của muối khan) 962^0. Ở 100^0 $BaCl_2.H_2O$ mất nước kết tinh, nhưng hấp thụ nước lại khi để ngoài không khí ẩm. Rất độc. Tan nhiều trong nước, hầu như không tan trong axit clohydric. Trong rượu tuyệt đối nói mất phần nước kết tinh, nhưng bản thân không hoà tan; cũng không tan trong ete.

Bảng 89 – *Độ tan $BaCl_2$ trong nước*

t^0C	$BaCl_2$%	t^0C	$BaCl_2$%
5	24,4	50	30,0
10	25,0	60	31,6
15	25,7	70	33,0

(*) Phương pháp này được áp dụng để điều chế thuốc thử NH_4ClO_3

20	26,4	80	43,3
30	27,7	90	35,7
40	29,0	100	37,0

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4108–48, thành phẩm bất kỳ hạng nào cũng phải chứa ít nhất 99,5% $BaCl_2.2H_2O$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $BaCl_2.2H_2O$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01	0,02
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,001	0,002	0,005
Clorat (ClO_3)	0,005	0,01	0,02
Kim loại nặng kiềm (dưới dạng sunfat)	0,02	0,05	0,1
Canxi và stronti (dưới dạng sunfat)	0,05	0,1	0,2
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,001	0,001
Sắt (Fe)	0,00005	0,0001	0,0002

Bảng 90 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $BaCl_2$*

$BaCl_2 . 2H_2O$ %	$BaCl_2$ %	$d^{21,5}$
1	0,852	1,0073
2	1,705	1,0147
3	2,557	1,0222
4	3,410	1,0298
5	4,262	1,0374
6	5,115	1,0452
7	5,967	1,0530
8	6,820	1,0610

9	7,762	1,0692
10	8,525	1,0776
11	9,377	1,0861
12	10,23	1,0947
13	11,08	1,1034
14	11,93	1,1122
15	12,73	1,1211
16	13,64	1,1302
17	14,49	1,1394
18	15,34	1,1488
19	16,20	1,1584
20	17,05	1,1683
21	17,90	1,1783
22	18,75	1,1884
23	19,61	1,1986
24	20,46	1,2090
25	21,31	1,2197
26	22,16	1,2304
27	23,02	1,2413
28	23,87	1,2523
29	24,72	1,2636
30	25,57	1,2750

Điều chế

Có thể điều chế thuốc thử hạng tinh khiết từ sản phẩm kỹ thuật. Muốn vậy, hòa tan 665*g* $BaCl_2$ (*kỹ thuật*) trong 1500*ml* nước nóng, thêm vào đó 30–40*ml* dung dịch 3% $Ba(OH)_2$ và 25*ml* dung dịch $(NH_4)_2S$ đun trong 20–30*ph* để lắng và lọc. Cô nước lọc (ở 30^0) đến t.l. riêng 1,33 và để nguội. Lọc hút tinh thể vừa tách ra, rửa với một ít nước lạnh và phơi ở nhiệt độ phòng. Thu được 100–120*g* $BaCl_2.2H_2O$ hạng *t.k.p.t.*

Khi cho bốc hơi và làm nguội nước cái một lần nữa có thể thu thêm được 80–85*g* thành phẩm hạng *t.k.p.t* hay *tinh khiết*. Thu được tất cả 190–200*g*.

BARI CROMAT

Barium chromicum *Barium chromate* *Barium chromai*

$BaCrO_4$ TLPT 253,37

Tính chất

$BaCrO_4$ là một thứ gồm những tinh thể màu vàng, t.l. riêng 4,5–4,6. hầu như không tan trong nước (0,0003%; $TT = 1{,}6.10^{-10}$ ở 18°).

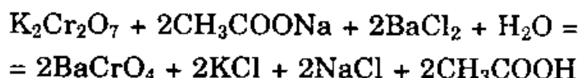
Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4211–48, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 98% $BaCrO_4$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $BaCrO_4$ hạng *t.k.p.t.* như sau (%):

Chất không tan trong nước	0,05
Chất không tan trong axit clohydric	0,1
Clorua (Cl)	0,15
Cacbonat (CO_3)	1,05

Điều chế



$$K_2Cr_2O_7 + 2CH_3COONa + 2BaCl_2 + H_2O =$$
$$= 2BaCrO_4 + 2KCl + 2NaCl + 2CH_3COOH$$

Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta đã nghiên cứu ra được phương pháp sau đây:

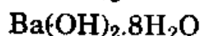
Đun nóng đến 70–80° dung dịch $K_2Cr_2O_7$ trong 600–700*ml* nước, cho thêm vào đó 60–65*g* Na_2CO_3 (*k.thuật*), nhưng không cho hết một lúc mà cho từ từ, mỗi lần 5–6*g*, để được phản ứng kiềm yếu khi thử với phenolphthalein. Lọc dung dịch, đun nóng phần những lọc đến 70–80°, axit hóa môi trường với 10*ml* dung dịch 80% CH_3COOH (*tinh khiết*), rồi rót vào đó một dung dịch

đã được lọc kỹ và đun nóng gồm 250*g* $BaCl_2.2H_2O$ (*tinh khiết*) trong 600–700*ml* nước. Thử xem kết tủa đã hoàn toàn chưa (sau khi để lắng, lấy một mẫu dung dịch thử, cho vào đó dung dịch $BaCl_2$, thấy không có kết tủa hiện ra là được). Đun nóng hỗn hợp đến 40–50*ph* dung dịch đổ đi còn kết tủa thì đem lọc hút và rửa với nước nóng cho sạch hết ion Cl^-. Sấy khô $BaCrO_4$ ở 130°, sau đó đem nghiền *(trong tủ hút!)* và cho vào bình có nút nhám. Thu được 200*g* (95%).

BARI HYDROXYT

Barium oxydatum hydricum	*Barium hydroxide* *Caustic barita*	*Barium hydroxyd*


$Ba(OH)_2$ TLPT 171,38


$Ba(OH)_2.8H_2O$ TLPT 315,50

Tính chất

$Ba(OH)_2.8H_2O$ là những tinh thể hình lăng trụ chính phương hay những thỏi trắng, t.l. riêng 2,19, tan khá nhiều trong nước nóng, kém tan trong nước lạnh. Dung dịch có phản ứng kiềm mạnh. Khi tiếp xúc với không khí, dung dịch hấp thụ CO_2 và hóa đục do tạo thành $BaCO_3$ không tan. Khi sấy khô bằng H_2SO_4 đậm đặc, tinh thể dễ mất bảy phân tử nước kết tinh; còn phân tử nước sau cùng chỉ tách ra khi nung đến nhiệt độ nóng đỏ.

$Ba(OH)_2$ khan là một khối tinh thể trắng, óng ánh, t.l. riêng 4,495. Trên 780° chuyển thành BaO.

Bảng 91 – *Độ tan $Ba(OH)_2$ trong nước*

t°C	$Ba(OH)_2$ %	BaO %
0	1,64	1,47
10	2,44	2,18
20	3,64	3,26
30	5,29	4,73
40	7,59	6,80

50	11,5	10,3
60	17,3	15,5
70	26,2	23,4
80	53,3	47,6
100	68,7	61,44

Bảng 92 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $Ba(OH)_2$*

$Ba(OH)_2$ %	d_4^{25}	$Ba(OH)_2$ %	d_4^{25}
0,17	0,9991	2,00	1,0194
0,52	1,0029	2,96	1,0303
1,05	1,0087	3,79	1,0397
1,64	1,0153	4,50	1,0479

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4107–48, thành phẩm hạng *t.k.h.h* và *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 97% $Ba(OH)_2.8H_2O$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Ba(OH)_2.8H_2O$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong axit clohydric	0,005	0,01	0,05
Clorua (Cl)	0,002	0,005	0,02
Sunfat (S)	0,0002	0,0005	0,001
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Cu)	0,0005	0,001	0,200
Sắt (Fe)	0,0005	0,002	0,005
Kim loại (dưới dạng sunfat)	0,02	0,05	0,1
Bari cacbonat ($BaCO_3$)	1	2	3

Điều chế

Người ta điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* như sau: pha dung dịch 180*g* $BaCl_2.2H_2O$ trong 300*ml*, đổ thêm vào đó 150–160*ml*

dung dịch NaOH (t.l. riêng 1,2). Đun sôi hỗn hợp, để yên 30*ph* và lọc nóng dung dịch vào bát sứ chứa 50*ml* nước được ướp lạnh bên ngoài. Lọc hút tinh thể $Ba(OH)_2.8H_2O$ vừa tách ra và rửa hai lần với nước cất (từng ít một, mỗi lần 4–5*ml* nước).

Để tinh chế thành phẩm còn ẩm vừa thu được, lấy 120*g* hòa tan trong 150*ml* nước ở 80–90°, đổ thêm 1,5*ml* 3% H_2O_2 và sau 10*ph* đem lọc. Sang ngày hôm sau, đem lọc hút tinh thể, rửa với 1–2*ml* nước, phơi khô, tránh đừng cho tiếp xúc với CO_2 và cho vào bình đậy thật kín. Thu được 100*g* (82%).

BARI NITRAT

Barium nitricum *Barium nitrate* *Barium nitrat*

$Ba(NO_3)_2$ TLPT 261,38

Tính chất

$Ba(NO_3)_2$ là những tinh thể hình bát diện đều, trong suốt hay mờ, bị nứt ra khi đun nóng. T.l. riêng 3,24. T chảy 592°. Hơi hút nước. Tan được trong nước, không tan trong rượu.

Bảng 93 – *Độ tan $Ba(NO_3)_2$ trong nước*

t°C	$Ba(NO_3)_2$ %	t°C	$Ba(NO_3)_2$ %	t°C	$Ba(NO_3)_2$ %
0	4,8	30	10,4	60	15,9
10	6,5	40	12,4	80	21,3
20	8,1	50	14,6	100	25,5

Bảng 94 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $Ba(NO_3)_2$*

$Ba(NO_3)_2$ %	$d_t^{19,5}$	$Ba(NO_3)_2$ %	$d_t^{19,5}$
2	1,0151	6	1,0494
4	1,0320	8	1,0674

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 3777–47, cả ba hạng thành phẩm phải chứa ít nhất 99% $Ba(NO_3)_2$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Ba(NO_3)_2$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01	0,02
Kim loại kiềm (dưới dạng sunfat)	0,02	0,05	0,1
Canxi và stroni (dưới dạng sunfat)	0,02	0,1	0,2
Clorua (Cl)	0,0005	0,002	0,005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,001	0,002
Sắt (Fe)	0,00025	0,0005	0,001

Điều chế

1. Có thể điều chế thành phẩm hạng *t.k.h.h* bằng cách tinh chế kỹ thành phẩm hạng *t.k.p.t*. Muốn vậy, hòa tan 50*g* than hoạt tính, đun sôi một thời gian ngắn, lọc và để nguội. Lọc hút tinh thể $Ba(NO_3)_2$ vừa tách ra và sấy khô ở 100°.

Thu được 28*g*.

Có thể thu thêm một lượng thành phẩm nữa từ nước cái nhưng phẩm chất kém hơn nhiều.

2. Có thể điều chế thuốc thử hạng tinh khiết đi từ bari cacbonat kỹ thuật:



$$BaCO_3 + 2HNO_3 = Ba(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

Lấy dung dịch chứa 100*ml* HNO_3 *kỹ thuật* (t.l. riêng 1,36–14) trong 450*ml* nước, thêm vào đó, từng ít một, $BaCO_3$ (*kỹ thuật*) cho đến khi nào không còn khí CO_2 thoát ra (gần 150*g*). Sau đó, cho thêm 3–5*g* $BaCO_3$ nữa và 10*ml* dung dịch bão hòa $Ba(OH)_2$ để kết tủa tạp chất, đun sôi 10–15*ph*; lọc, rót HNO_3 (*t.k.p.t*) vào nước lọc để được môi trường axit yếu và ướp lạnh bằng nước đá. Lọc hút tinh thể vừa tách ra và rửa với một ít nước lạnh buốt thu được gần 150*g* (80%).

Người ta tinh chế thành phẩm bằng cách kết tinh lại theo như điểm 1.

3. Cho 0,5g Na–EDTA vào dung dịch chứa 100g $Ba(NO_3)_2$ (*t.k.p.t*) sau đó thêm NH_4OH đến khi pH đạt được trong khoảng 7,5–6,5. lọc dung dịch, cô trong bát thạch anh đến khi có váng tinh thể, rồi làm lạnh. $Ba(NO_3)_2$ thu được có độ tinh khiết cao (hàm lượng Fe và các kim loại nặng nhỏ hơn 1.10^{-5}% Ca^{2+} và Sr^{2+} nhỏ hơn 3.10^{-4}%.

BARI OXYT

Barium oxydatum *Barium axide* *Bariumoxyd*

BaO TLPT 153,36

Tính chất

BaO là một khối xốp màu trắng hơi xám, dễ nghiền ra thành bột. T.l. riêng 5,32–5,72, T chảy 1923°. Một đôi khi người ta điều chế được BaO dưới dạng vi tinh thể hình lập phương.

BaO dễ dàng hút ẩm và CO_2 của không khí tạo thành $BaCO_3$. thời gian gần đây người ta sử dụng rộng rãi bari oxyt làm chất sấy khô các khí, về phương diện này nó hơn hẳn những chất thường dùng như CaO $CaCl_2$ hay alumogel; không khí ẩm sau khi cho qua ống đựng BaO còn chứa $8{,}5.10^{-6}$*mg/làm* H_2O.

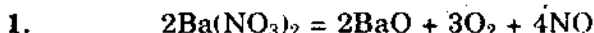
Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BHC 2855–51 thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 96% BaO, còn hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất 94%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm BaO như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Bari cacbonat ($BaCO_3$)	1,5	2,0
Bari peroxyt (BaO_2)	2,5	3,0
Chất không tan trong axit clohydric	0,1	0,2
Clorua (Cl)	0,01	0,02
Chất không kết tủa với H_2SO_4	0,5	1,0
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Cu)	0,001	0,002
Sắt (Fe)	0,005	0,01

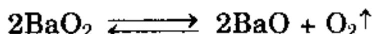
Điều chế



1. $2Ba(NO_3)_2 = 2BaO + 3O_2 + 4NO$

Để điều chế thành phẩm hạng *tinh khiết* người ta lấy 60*g* $Ba(NO_3)_2$ (*tinh khiết*) đã nghiền nhỏ trong cối nghiền cho vào chén samốt, dung tích gần 70*ml*, đậy nắp chén và đặt vào lò nung chén bằng điện cho nhiệt độ 1000-1100°. Nung *(trong tủ hút)*, lúc đầu 30*ph* để khử ẩm, sau tăng nhiệt độ lên 800°, khi đó toàn khối nóng chảy. Từ từ, trong 40–50*ph* nâng nhiệt độ lên 900° và sau cùng giữ ở 1000–1100° thêm 20–30*ph* để hoàn thành phản ứng. Khi để nguội, người ta đặt chén trong bình hút ẩm đựng NaOH rắn (nhằm giữ cho thành phẩm khỏi hấp thụ CO_2). Sau 20–30*ph*, có thể dùng thìa kim loại cho nhanh BaO vào bình đậy kín(*) thu được 30–35*g*.

2. Có thể điều chế thành phẩm chứa đến 99,9% BaO bằng cách phân hủy nhiệt bari peroxyt trong chân không:



$$2BaO_2 \rightleftarrows 2BaO + O_2\uparrow$$

Sấy khô thuốc thử chứa 95–97% BaO_2 ở 200° trong vòng 8–10*h*, sau đó chuyển sang thuyền niken đặt trong ống thạch anh. Đặt ống thạch anh vào lò nung ống, rồi nối với hệ thống chân không qua bộ phận mài nhám. Sau khi tạo được chân không với áp suất dư 0,03–0,05*mmHg*, thì đốt nóng ống với BaO_2 ở 400° và giữ ở nhiệt độ đó cho đến khi oxy không thoát ra mạnh nữa và giữ ở nhiệt độ đó cho đến khi oxy không thoát ra mạnh nữa. Sau đó nâng nhiệt độ lên đến 500–600° và giữ ống phản ứng ở nhiệt độ đó cho đến khi trong ống tạo ra được áp suất 0,03–0,05*mmHg*. Tiếp tục tăng nhiệt độ 900–950° và khi đã tạo được áp suất trên thì nung thành phẩm thêm 5–6 giờ nữa. Sau đó để nguội ống trong chân không đến nhiệt độ phòng.

(*) Không nên cạo kỹ chỗ thành phẩm dính chặt vào thành bình, bởi vì nó không đủ tinh khiết.

BARI PEROXYT

Barium peroxydatum	*Barium peroxyde*	*Barium peroxyd*
BaO_2	TLPT	169,36
$BaO_2.8H_2O$	TLPT	313,49

Tính chất

BaO_2 là một thứ bột trắng, t.l. riêng 4,96. Ở nhiệt độ gần 800°, nó mất một nửa oxy và chuyển thành BaO. Khi tác dụng với axit, nó tạo thành muối bari tương ứng và hydro peroxyt. Với nước tạo thành hydrat $BaO_2.8H_2O$ là những vẩy hình óng ánh sáu cạnh óng ánh như ngọc, khó tan trong nước nguội; trên 200°, nửa phân tử nước còn lại mới mất đi, đồng thời một phần oxy trong hợp chất cũng bị mất đi.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 6054–51, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 85% BaO_2, còn hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất 80%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm BaO_2 như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong axit clohydric	0,02	0,05
Clorua (Cl)	0,005	0,01
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,005	không qui định
Kim loại kiềm và thổ (dưới dạng sunfat)	0,1	0,2
Sắt (Fe)	0,01	0,03
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,002	0,004

Điều chế



1. $BaCl_2 + H_2O_2 + 2NH_4OH = BaO_2 + 2NH_4Cl + 2H_2O$

Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t,* pha dung dịch 100*g* $BaCl_2.2H_2O$ (*tinh khiết*) trong 250*ml* nước; thêm vào đó 250*ml*

30% H_2O_2 ("pehydrol"), khuấy đều hỗn hợp, đổ thêm 200*ml* NH_4OH, trong lượng riêng 0,91 và lại khuấy. Sau khi để lắng đổ đi phần dung dịch rồi rửa gạn kết tủa $BaO_2.8H_2O$ từ hai đến ba lần với nước lạnh. Sau đó lọc hút thành phẩm trên phễu sứ và rửa cẩn thận (nên kết hợp cả cách rửa gạn và rửa trên giấy lọc). Sấy khô kết tủa và rửa sạch trên bát sứ ở 50–70°, thỉnh thoảng dùng thìa trộn đều. Khi đã được khối dễ nát vụn thì tăng nhiệt độ đến 75–80°. Thành phẩm đã được sấy khô cho vào cối để nghiền và đựng trong lọ nút nhám.

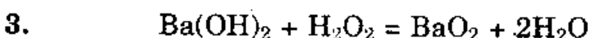
Thu được 55–60*g* thành phẩm chính 96% BaO_2. mức độ tinh khiết của thành phẩm phụ thuộc vào chất lượng sản phẩm ban đầu và vào số lần rửa(*).



2. $2BaO + O_2 = 2BaO_2$

Có thể điều chế BaO_2 bằng cách cho dòng oxy đi qua BaO với tốc độ 2*l*/*ph* ở 500–520° (nhưng không cao hơn).

Cứ 150*g* BaO phải tiêu thụ 120*l* O_2. thành phẩm thu được chứa vào khoảng 85% BaO_2. Hiệu suất 79%.



3. $Ba(OH)_2 + H_2O_2 = BaO_2 + 2H_2O$

Muốn điều chế thành phẩm tinh khiết hơn, người ta hòa tan 8*g* $Ba(OH)_2.8H_2O$ (*t.k.h.h*) trong 340*ml* nước không chứa CO_2 (muốn vậy, đun sôi lâu nước cất và làm nguội trong dòng không khí không có lẫn CO_2). Làm lạnh dung dịch đến 0° và xử lý đến 10*ml* 3% H_2O_2. Thu được $BaO_2.8H_2O$ một thứ bột giống như vảy, có màu trắng óng ánh. Đem rửa với lượng nước nhiều gấp 50 lần, nước này không chứa CO_2. Thu được 15–20%.

Nếu dùng thành phẩm ban đầu hạng *t.k.h.h* và có thiết bị đặc biệt cho phép tránh được CO_2 thì có thể điều chế được loại thành phẩm, sau khi làm khan (xem điểm 1) đạt tới 99% BaO_2.

(*) Chẳng hạn, trong số các thành phần thu được có thành phẩm chứa 0,0035% Cl, 0,04% kim loại kiềm và 0,14% chất không tan trong axit clohydric.

BARI SUNFAT

Barium sulfuricum	*Baricum sulfate*	*Barium sulfat*
$BaSO_4$	TLPT	233,43

Tính chất

$BaSO_4$ là một thứ bột trắng mịn, t.l. riêng 4,5, thực tế không tan trong nước và axit ($2,3.10^{-4}$% ở 18°, $3,9.10^{-4}$% ở 100°; TT = $0,87.10^{-10}$ ở 18°). Ở 1580° $BaSO_4$ nóng chảy và tiếp theo đó bay hơi hoàn toàn. Ngay ở 600° đã bị than khử thành bari sunfua. Bị hydro khử ở nhiệt độ 900–1000°.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 3158–46, Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $BaSO_4$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan axit clohydric	0,15	0,25
Chất không tan trong nước	0,02	0,03
Clorua (Cl)	0,10	0,20
Nitrat (NO_4)	0,00	0,010
Sắt (Fe)	0,001	0,003
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,002	0,003

Ngoài ra, cần phải thử để bảo đảm trong thành phẩm không chứa *các muối bari tan*. Lấy 10*g* thành phẩm cần thử, đun với 100*ml* 10% CH_3COOH cho đến sôi, đồng thời lắc đều, để nguội và lọc. Lấy 50*ml* phần nước lọc đem đun cách thủy cho đến khô, rồi phơi thật khô; xong hòa tan với 20*ml* nước đun nóng, lọc. Nhỏ từ ba đến bốn giọt H_2SO_4. t.l. riêng 1,11 vào phần nước lọc trong suốt. Để một phút, nếu chất lỏng vẫn trong suốt là được.

Điều chế

Để điều chế thành phẩm hạng tinh khiết, người ta đun nóng một dung dịch 110*g* $BaCl_2.2H_2O$ trong 500*ml* nước, thêm vào từ từ một dung dịch đun nóng chứa 45*ml* H_2SO_4, t.l. riêng 1,84

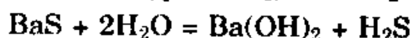
trong 240*ml* nước, sau một thời gian ngắn, để kiểm tra xem kết quả đã hoàn toàn chưa, người ta nhỏ thêm mấy giọt H_2SO_4 lỏng, để dung dịch đứng yên, thận trọng đổ đi phần dung dịch, còn kết tủa thì rửa gạn từ năm đến sáu lần với nước nóng. Sau đó đem lọc hút kết tủa, rửa bằng nước nóng để tách hết ion Cl^- (thêm vài giọt $AgNO_3$ vào mẫu nước lọc, sau 3–5*ph* vẫn thấy trong suốt là được) rồi sấy khô ở 50–70°. Nghiền nhỏ thành phẩm trong cối và rây. Thu được 100*g* (95%).

BARI SUNFUA

Barium sulfuratum	*Barium sulfide*	*Barium sulfid*
BaS	TLPT	169,43

Tính chất

BaS là một thứ bột tinh thể trắng (đôi khi có màu hơi xám sáng hay hồng) gồm những tinh thể hệ lập phương. T.l. riêng 4,33, T chảy hơn 2000°. Ngoài không khí ẩm, dần dần bị phân hủy cho ra H_2S, chuyển thành hỗn hợp $BaCO_3$, $Ba(OH)_2$ và $BaSO_4$.



$$BaS + 2H_2O = Ba(OH)_2 + H_2S$$



$$BaS + H_2O + CO_2 = BaCO_3 + H_2S$$



$$BaS + 2O_2 = BaSO_4$$

Trong nước bị thủy phân tạo thành $Ba(HS)_2$. Ngoài không khí dung dịch bị phân tích nhanh hơn, khi đun nóng biến thành màu vàng và giải phóng ra H_2S.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTTTU 1050–54, thành phẩm hạng *tinh khiết* phải là những tinh thể màu trắng hay vàng có chứa ít nhất:

90% $BaS.6H_2O$ khi sản phẩm mới ra khỏi nhà máy;

79,9% $BaS.6H_2O$ một tháng sau khi điều chế.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm hạng *tinh khiết* như sau (%):

Chất bị iot oxy hóa (qui ra BaS_2O_3)	3,0
Asen (As)	0,00015

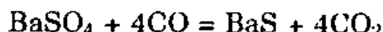
Diều chế

1. Có thể điều chế thuốc thư hạng tinh khiết bằng cách trung hòa $Ba(OH)_2$.

Lấy 50*g* $Ba(OH)_2.H_2O$ đã nghiền thành bột (điều chế nhờ làm khan $Ba(OH)_2.8H_2O$ ở 110°), cho vào ống thủy tinh lớn thành một lớp xốp, đặt ống nằm ngang. Lớp $Ba(OH)_2$ không được chiếm quá nửa lòng ống. Cho luồng H_2S đi qua ống; khi ấy toàn khối nóng rực lên.

Người ta tách khí ẩm bằng cách đun nóng trong dòng hydro sunfua, sau đó để nguội ống nhưng vẫn không ngừng cho dòng H_2S đi qua (có thể làm nguội trong dòng hydro hay khí thắp). Thu được vào khoảng 45*g*. Sản phẩm chứa 70–80% BaS.

2. Có thể điều chế thành phẩm tinh khiết hơn, từ $BaSO_4$.



$$BaSO_4 + 4CO = BaS + 4CO_2$$

Cho $BaSO_4$ tinh khiết đã nghiền nhỏ vào lò ống; dùng khí thắp, hydro, carbon oxyt hay khí của máy phát khí để khử ở nhiệt độ 800–1000° trong vòng từ hai đến ba giờ. Sản phẩm chứa 85-97% BaS.

3. $$BaSO_4 + 2C = BaS + 2CO_2$$

ngung nóng hỗn hợp 15*g* bột $BaSO_4$ và 4*g* bột than gỗ trong chén có nắp đậy hở nhiệt độ 1100–1200°. Sản phẩm có lẫn than.

BITMUT

Bismuthum	*Bismuth*	*Wismut*
Bi	TLPT	209,00

Tính chất

Bi là một kim loại có cấu tạo tinh thể (khối mặt hình thoi) màu trắng óng ánh có nền hơi đỏ, t.l. riêng 9,80. Ở trạng thái bột có màu đen. Rất giòn, không rát mỏng và không kéo dài được. T chảy 271,3°, T sôi 1560°. Hầu như không biến đổi ngoài không khí, trong nước có chứa không khí bị oxy hóa không biến đổi ngoài không khí, trong nước có chứa không khí bị oxy hóa

thành oxyt, chất này kết hợp với cacbonic của không khí tạo thành những tinh thể bitmut cacbonat hình kim óng ánh. Không tan trong axit clohydric và axit sunfuric loãng. Tan được trong HNO_3, trong H_2SO_4 đậm đặc và trong nước cường toan. Bi bị đẩy ra khỏi dung dịch muối của nó khi cho tác dụng với Zn, Cd, Al, Sn, Mn, Fe.

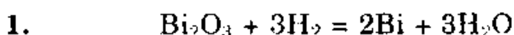
Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BHC 3152–54, và 3153–54, Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm hạng *tinh khiết* như sau (%):

Đồng (Cu)	0,05	Chì (Pb)	3,0
Bạc (Ag)	0,5	Sắt (Fe)	0,02

Ngoài ra, còn phải kiểm tra thành phẩm về *độ tan* trong HNO_3 (kiểm tra Sn và Sb). Muốn vậy, hòa tan 25 ± 0,01*g* thành phẩm trong 225*ml* dung dịch 25% HNO_3 đun nóng. Dung dịch phải trong suốt và không chứa kết tủa.

Điều chế


1. $Bi_2O_3 + 3H_2 = 2Bi + 3H_2O$

Đổ Bi_2O_3 (*tinh khiết*) vào ống thủy tinh nằm ngang thành một lớp dày 5–8*mm*, ống có đường kính 15–20*mm* và nối với dụng cụ để điều chế hydro tinh khiết. Sau khi dùng hydro để đuổi hết không khí ra khỏi ống, đun ống đến 240–270° và cho luồng hydro khá mạnh đi qua. Khi ấy, Bi_2O_3 màu vàng bị khử thành bitmut kim loại dưới dạng bột đen. Làm nguội ống trong luồng hydro. Nhờ làm nóng chảy bột bitmut và rót khối chảy lỏng vào nước có thể điều chế kim loại dưới dạng viên.


2. $2Bi(OH)_3 + 3HCHO + 3NaOH = 2Bi + 3HCOONa + 6H_2O$

Hòa tan 97*g* $Bi(NO_3)_3, 5H_2O$ (*tinh khiết*) trong 100*ml* dung dịch 5% HNO_3 đun nóng. Khi dung dịch đã nguội, rót nó vào trong 300*ml* dung dịch 15% NaOH (*tinh khiết*), đồng thời khuấy mạnh (đũa khuấy). $Bi(OH)_3$ tạo thành dạng huyền phù. Vẫn tiếp

ục khuấy, đồng thời cho thêm cho thêm 60*ml* fomalin (chứa 40% HCHO) và đun sôi hỗn hợp. Khi ấy $Bi(OH)_3$ bị khử đến khi nước rửa có môi trường trung hòa, cần chú ý để cho kim loại. Lọc hút bột bimut và rửa cho đến khi nước rửa có môi trường trung hòa, cần chú ý để cho kim loại luôn luôn ngập trong nước. Cuối cùng rửa với rượu và phơi khô ở nhiệt độ phòng (tốt nhất là trong chân không).

B. Bitmut tan đến dạng keo

Tính chất

Là một thứ bột màu nâu thẫm, với nước tạo thành dung dịch keo. Khi cho thêm kiềm vào dung dịch thu được này, ta lại được bitmut tan đến dạng keo, còn khi cho thêm axit vào muối vào thì thu được kim loại phân tán thô.

Điều chế

Hòa tan 10*g* $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ trong 50*ml* dung dịch 5% HNO_3, thêm vào đó 40*ml* dung dịch 50% natri xitrat và NH_4OH (cho đến khi sực mùi amoniac). Lấy riêng 7*g* $SnCl_2.2H_2O$ và hòa tan với một ít nước, cho thêm vào đó 50*ml* dung dịch natr xitrat và rung hòa bằng NH_4OH. Rót dung dịch thứ hai vào dung dịch đầu, pha loãng với nước thành 1500*ml* và đun nóng mấy giờ liền trên chậu cách thủy. Chất lỏng có màu nâu thẫm và không trong suốt; dần dần kết tủa bitmut màu nâu xuất hiện dưới đáy.

BITMUT CLORUA

Bismuthum chloratum *Bismuth chloride* *Wismut chlorid*

$BiCl_3$	TLPT	315,37
$BiCl_3.2H_2O$	TLPT	351,40

Tính chất

$BiCl_3$ thăng hoa là những tinh thể màu trắng tuyết có ánh kim cương, t.l. riêng 4.755, T chảy 232,5°, T sôi 447°. Nó chảy rữa ngoài không khí. Nước phân hủy tạo thành muối bazơ (BiOCl). Nó tan trong rượu, axeton và axit clohydric. Khi thăng

hoa ngoài không khí, nó tạo nên BiOCl (vì bị thuỷ phân bởi hơi ẩm của không khí).

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BHC N^o = 3314–52, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 98% $BiCl_3.2H_2O$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $BiCl_3.2H_2O$ hạng *t.k.h.h* (%):

Chất không tan trong HCl	0,005
Sunfat (SO_4)	0,025
Sắt (Fe)	0,003
Đồng (Cu)	0,003
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dạng sunfat)	0,05
Asen (As)	0,001

Theo ĐKKTTTN^o = TU 1127–55, thành phẩm khan phải chứa ít nhất 99% $BiCl_3$.

Điều chế

1. Đổ 400*ml* HCl (*t.k.h.h,* t.l. riêng 1,19) vào bát sứ cỡ 1*l*, đun nóng đến 25–35° và thêm dần 200*g* Bi_2O_3 (*tinh khiết*). Sau 30–40*ph* được dung dịch $BiCl_3$ trong suốt. Đun cách thủy dung dịch ở 75–85° cho đến khi xuất hiện váng muối (đến lúc còn khoảng ¼ thể tích ban đầu). Để nguội dung dịch, các tinh thể nhỏ của $BiCl_3.2H_2O$ sẽ lắng xuống. Đổ nhanh những tinh thể này vào phễu có màng thủy tinh xốp. Lấy nước cái đem cô lại và cho kết tinh. Cần phải lọc nhanh vì $BiCl_3.2H_2O$ hút ẩm mạnh. Không cần phải sấy khô, đổ thành phẩm vào lọ thủy tinh màu xẫm có nút nhám, thu được 220*g*(75–80%).

2. Muốn điều chế thành phẩm khan thì cô dung dịch $BiCl_3$ trong axit clohydric (xem cách điều chế trên) cho đến khi nhiệt độ của chất lỏng đạt tới 190°. Để nguội, cắt ra từng mảnh, cho vào bình cầu. Lắp vào bình cầu một ống sinh hàn không khí cỡ nhỏ (35*cm*) và cất *(trong tủ hút)*. Bình hứng phải có ống canxi clorua để tránh hơi ẩm của khí quyển. Lúc đầu sẽ cất được một lượng nhỏ axit clohydric, sau đó nâng nhiệt độ lên đến 445–447° và cất được $BiCl_3$ tinh khiết. Hiệu suất 80%.

BITMUT NITRAT

Bismuthum nitricum *Bismuth nitrate* *Wismut nitrat*

$Bi(NO_3)_3.5H_2O$ TLPT 185,10

Tính chất

$Bi(NO_3)_3.5H_2O$ là những lăng kính tam tà không màu, t.l. riêng 2,830. Ở 75,5° nóng chảy trong nước tinh khiết của nó và tạo thành muối bazơ, ở 150° hoàn toàn mất nước kết tinh và ở 200° bị phân tích cho NO_2 trong bình hút ẩm bằng KOH, ngay ở nhiệt độ thường bitmut nitrat đã bị mất nước và HNO_3. trong nước bị thủy phân, cho kết tủa muối bazơ. Khi hỗn hợp với đường nghiền nhỏ thì nó tan trong nước dễ dàng hơn (dung dịch 10% đường có thể chứa đến 6,49% bitmut). Khi nghiền nhỏ bitmut nitra với một lượng tương đương manit, dunxitol hay sobit để được một thứ bột nhão rồi trộn với nước, ta được một dung dịch trong suốt, mà từ đó không thấy có muối bazơ kết tủa ra.

Khi đun nóng, tan được trong axit và glyxerin. Tan được trong axeton (với tỷ số 48,7: 100 ở 0° và 41,7: 100 ở 19°).

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4100–48, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 47,5% Bi_2O_3, còn hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất 47,0%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong HNO_3	0,002	0,005
Clorua (Cl)	0,002	0,005
Kim loại kiềm và thổ kiềm (dưới dạng sunfat)	0,01	0,03
Sắt (Fe)	0,0002	0,0005

Ngoài ra, phải thử thành phẩm như sau:

1. *Đồng*. Hòa tan 10g thành phẩm trong 40*ml* HNO_3 t.l. riêng 1,15, đổ thêm 40*ml* dung dịch 10% NH_4OH, khuấy đều và để

lắng. Sau đó, lấy 50*ml* dung dịch trong suốt đó vào bình hình trụ dung tích 50*ml*. Khi nhìn dọc theo trục hình trụ phải thấy dung dịch không màu (nếu có màu lam, chứng tỏ có ion Cu^{2+}).

2. *Chì*. Khi hòa tan thành phẩm hạng tinh khiết, người ta đã tìm ra được phương pháp sau đây:

Đun nóng dung dịch 30*ml* HNO_3 (*t.k.p.t*, t.l. riêng 1,4) trong 30*ml* nước bát sứ đến 60–70° (*trong tủ hút*) thêm từ từ vào đó 25*g* bit mut viên. Dùng miếng thủy tinh đè đậy bát vì phản ứng xảy ra rất mạnh. Sau khi phản ứng kết thúc, lọc hỗn hợp, thu phần nước lọc vào bình cầu đã được tráng qua bằng HNO_3 (để tránh thủy phân). Đổ thêm 20*ml* HNO_3, t.l. riêng 1,4 và 20*ml* nước vào chỗ kim loại chưa tan và đun nóng đến 60–70°. Sau khi tất cả kết tinh hầu như đã tan hết, lọc hỗn hợp và trút dung dịch vào bình cầu trên.

Cô dung dịch thu được đến t.l. riêng 1,9 (ở 65–70°) và ướp lạnh bằng nước đá, đồng thời khuấy đều. Lọc hút tinh thể tách ra và sấy khô một thời gian ngắn ở 40–45°.

Từ nước cái có thể tách thêm được một lượng thành phẩm nữa nhưng kém tinh khiết hơn. Thu được tất cả 50*g* (86%) $Bi(NO_3)_3.5H_2O$, kể cả hạng *t.k.p.t* và *tinh khiết*.

BITMUT OXYT

Bismuthum oxydatum	*Bismuth oxide*	*Wismutoxyd*
Bi_2O_3	TLPT	466,00

Tính chất

Bi_2O_3 tồn tại dưới ba dạng tinh thể thuộc các hệ lập phương, đơn tà và tứ phương. Dạng lập phương có t.l. riêng 8,20 ở 704° nó chuyển thành dạng tà phương t.l. riêng 8,9, dạng tà phương tồn tại trong khoảng nhiệt độ giữa 704° và 820°. Dạng tứ phương nóng chảy ở 860° và có t.l. riêng 8,55. Bình thường Bi_2O_3 là chất bột màu trắng vàng.

Bi_2O_3 không tan trong nước, nhưng tan trong các axit mạnh.

Bi_2O_3 không tan trong nước, trong các axit mạnh

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT 1–48, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99,5% Bi_2O_3, thành phẩm *t.k.p.t* và *t.k.* ít nhất 90%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm Bi_2O_3 là (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong axit clohydric	0,002	0,005	0,01
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01	0,05
Asen (As)	0,0005	0,001	0,005
Sắt (Fe)	0,0005	0,002	0,005
Đồng (Cu)	0,001	0,003	0,01
Kim loại kiềm và thổ (dạng sunfat)	0,03	0,05	0,10

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta làm theo phương pháp sau:

Nung đỏ 265*g* bitmut nitrat (*t.k.p.t*) trong bát sứ trong 3–4 giờ ở 400–500°. Muốn thử xem đã hết NO_3 thì lấy 0,1–0,2*g* thành phẩm cho vào 1–2*ml* dung dịch diphenylamin trong axit sunfuric (hòa tan 0,5*g* diphenylamin trong hỗn hợp 100*ml* H_2SO_4, tinh khiết với 20*ml* nước). Kết quả thu được 220–230*g*.

BITMUT OXYTNITRAT

(Bitmuty nitrat)

Bismuthum subnitricum   *Bismuth oxynitrate*   *Basisches Wismutnitrat*
Magisterium



$BiONO_3$[*]

Tính chất

Bitmutyl nitrat là một thứ bột tinh thể hay là có hình thù như vảy xà cừ óng ánh. T.l. riêng 4,9 không tan trong nước và rượu. Muối bitmut oxytnitrat khi lắc với nước làm cho nước có môi trường axit. Ở 100°, muối mất đi một phần nước và HNO_3, khi nung chuyển thành Bi_2O_3.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BHC 1881–48, thành phẩm *t.k.* phải có 76–82% Bi_22O_3.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong bimutyl nitrat hạng *t.k.*(%):

Chất không tan trong HNO_3	0,005
Clorua (Cl)	0,01
Sắt (Fe)	0,002
Kim loại kiềm và thổ (dạng sunfat)	0,5

Ngoài ra cần phải thử thành phẩm:

1. *Đồng.* Hòa tan 5*g* thành phẩm vào 40*ml* HNO_3 t.l. riêng 1,15, thêm 40*ml* dung dịch NH_4OH 10% và để yên. Lấy 50*ml* dung dịch trong suốt đổ vào ống đo cỡ 50*ml* để trên một tờ giấy trắng. Dung dịch phải không màu khi nhìn qua trục đứng của ống đo (màu lam cho thấy có Cu^{2+}).

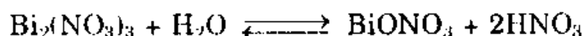
(*) Đối với muối bazơ, để đơn giản chỉ viết công thức $BiONO_3$. Trong thực tế, tuỳ thuộc vào điều kiện điều chế, muối bazơ có thành phần thay đổi, chẳng hạn $5Bi_2O_3.5N_2O5.9H_2O$.

2. *Chì.* Hòa tan 1g thành phẩm vào 50*ml* dung dịch H_2SO_4 15%. Ở nhiệt độ phòng, dung dịch phải trong suốt không có kết tủa (để lâu có thể có muối bazơ của bitmut lắng xuống).

Điều chế

1. Thành phẩm có độ tinh khiết thuốc thử có thể điều chế theo phương pháp sau:

Bỏ vào cối sứ 50*g* $Bi_2(NO_3)_3 . 5H_2O$ vừa nghiền vừa thêm dần 200*ml* nước. Đổ hồ nhão đó vào bình đựng 1*l* nước. Vì phản ứng thủy phân là phản ứng thuận nghịch.



$$Bi_2(NO_3)_3 + H_2O \rightleftharpoons BiONO_3 + 2HNO_3$$

Nên chỉ có một phần muối bazơ lắng xuống. Thêm vài giọt dung dịch metyl da cam, đổ dần 200*ml* NH_4OH, t.l. riêng 0,91 để trung hòa một phần lớn HNO_3, dung dịch phải luôn có màu đỏ, nghĩa là phải giữ pH dưới 3,0. Có làm như vậy thì mới loại được tạp chất PH^{2+}, Ag^{+}, Cu^{2+}, và Fe^{3+}. Để yên hỗn hợp, rửa gạn kết tủa từ hai đến ba lần, tách kết tủa ra, rửa nước lạnh từ 5–6 lần Khi phơi khô ngoài không khí xong sẽ được 25*g* thành phẩm.

2. Thành phẩm rất tinh khiết có thể điều chế bằng cách dùng phễu nhỏ giọt đổ *20ml* dung dịch $Bi(NO_3)_3$ đậm đặc trong HNO_3 5% vào 500*ml* nước sôi. Để yên dung dịch, gạn lọc kết tủa, rửa và sấy khô ở nhiệt độ không quá 40–45°.

BO FLORUA

Borum fluoratum *Bor fluoride* *Bor fluorid*

BF_3 TLPT 67,82

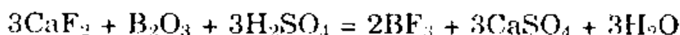
Tính chất

BF_3 là chất khí không màu có mùi độc, bốc khói mạnh khi tiếp xúc với không khí ẩm. T chảy 128,5°. T sôi −101°. Khí ẩm phá hủy được thủy tinh. Khi tác dụng với BF_3, giấy quỳ ẩm biến thành màu đỏ.

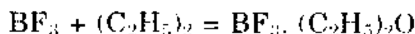
Bo florua dưới dạng khí hay phức chất bền $BF_3.(C_2H_5)_2O$, được sử dụng trong tổng hợp hữu cơ như là chất làm ngưng.

$BF_3.(C_2H_5)_2O$ là chất nước không màu có T sôi 125°, bốc khói ngoài không khí.

Điều chế



$$3CaF_2 + B_2O_3 + 3H_2SO_4 = 2BF_3 + 3CaSO_4 + 3H_2O$$



$$BF_3 + (C_2H_5)_2 = BF_3.(C_2H_5)_2O$$

Nghiền nhỏ hỗn hợp 20*g* B_2O_3 và 40*g* CaF_2, cho vào bình Uyêcxơ dung tích 500*ml*. Nhờ ống nối người ta nối bình cầu với bình thu chứa 100*ml* ete etylic tuyệt đối và được ướp lạnh trong nước đá. Bình thu được thông với không khí nhờ ống đựng canxi clorua khan. Mở khóa phễu nhỏ giọt để cho vào bình cầu, mỗi lần từng tí một cho đến khi hết 200*g* H_2SO_4 t.l. riêng 1,84 (không được ít hơn), thỉnh thoảng lại lắc bình cầu nóng lên đến 70° và BF_3 thoát ra; chất này bị ete trong bình hấp thụ.

Sau đó từ từ đun bình cầu đến 130° (phần lớn BF_3 được tạo thành ở gần 100°).

Rót dung dịch BF_3 trong ete từ bình thu (*cẩm lửa!*) vào bình Uyêcxơ khô dung tích 150*ml* và đem chưng cất; bình thu phải lắp với ống chứa canxi clorua khan để tránh tiếp xúc với không khí ẩm. Trước tiên chưng cất trên nồi cách thuỷ đuổi hết ete (*cẩn thận!*). Sau đó, tăng nhiệt độ lên và ở 124-126° thu được phức chất $(C_2H_5)_2O.BF_3$ lỏng. Để yên, nó trở thành màu nâu. Bo florua dưới dạng hợp chất như vậy thường cũng được dùng để tổng hợp hữu cơ.

Nếu cần phải điều chế BF_3 tinh khiết thì người ta nối ống nối với bình chứa khí và thu khí BF_3 trên thủy ngân(*). Cũng có thể thu khí BF_3 trong bình thu ướp lạnh bằng không khí lỏng.

BROM

Bromum *Bromine* *Brom*

Br_2 TLPT 159,832

(*) Khi điều chế BF_3, tốt nhất là đừng dùng bình cầu thuỷ tinh mà dùng bình cầu bằng chì

Tính chất

Br_2 là một chất lỏng nặng, tạo thành hơi đỏ xám. Trong ánh sáng phản chiếu, brom có màu tím xẩm. T sôi 58,80°, ở 5,70° đông lại[*] thành một khối lục vàng có vẻ sáng kim loại (về hình dạng giống iot) ở nhiệt độ 252° trở thành không màu.

Ở 20° t.l. riêng của brom bằng 3,1193, ở 50° bằng 3,0146. brom tan nhiều trong rượu, ete, clorofom, benzen và cacbon disunfua, tan trong nước kém hơn (3,46% ở 20°). Tan được trong axit clohydric và bromhydric và trong các dung dịch KBr.

Dung dịch bão hòa nước brom (*nước brom*) có màu vàng đến – 20° vẫn chưa đông đặc. Khi đun nóng, brom thoát ra khỏi dung dịch. Dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời tạo thành HBr.

Bảng 95 – *Tỷ trọng các dung dịch nước brom.*

Br %	$d_4^{15,6}$	Br %	$d_4^{15,6}$	Br %	$d_4^{15,6}$
0,4	1,0040	1,22	1,0093	1,98	1,0159
0,63	1,0057	1,29	1,0100	2,12	1,0181
0,7	1,0061	1,50	1,0122	3,12	1,0237
1,075	1,0090	1,89	1,0149		

Nồng độ giới hạn cho phép của brom trong phòng là 0,002*mg/l*. Hơi brom với nồng độ bé trong không khí đã có thể tác dụng lên niên mạc. Làm chảy nước mắt, hỗn hợp, chóng mặt, đau đầu, chảy máu mũi. Với nồng độ cao hơn, có thể làm ngạt thở, viêm khí quản.

Khi bị ngộ độc, ngay lập tức phải rửa mắt, mũi và súc miệng bằng dung dịch $NaHCO_3$ loãng, uống sữa nóng hay cà phê. Khi brom rơi vào da, để tránh gây bệnh sau này, trước hết phải dùng thật nhiều nước để rửa chỗ bỏng, sau rửa nhiều lần với dung dịch $NaHCO_3$.

---

[*] Theo Beke (BacKer,j.Chem. Soc., 1923, 1223), brom giữ khô trong mười năm có T chảy –4,5°.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4109–48, Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm Br_2 như sau (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Bã không bay hơi	0,005	0,015	0,03
Chất hữu cơ	0,05	0,05	0,1
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01	0,02
Clo (Cl_2)	0,05	0,3	0,5

Ngoài ra, còn phải kiểm tra xem trong thành phẩm *có lẫn iot hay không*. Cho vào bình hình trụ, dung tích 50*ml*, có nút nhám, 1*ml* brom và 30*ml* nước. Bỏ thêm vào đó 4*g* vỏ bào ngang và lắc hỗn hợp cho đến khi dung dịch mất màu. Lọc dung dịch, trút phần nước lọc vào bình hình trụ có nút nhám, dung tích 100*ml* và rửa kết tủa với 10*ml* nước. Thêm vào dung dịch 2*ml* dung dịch 1% KNO_2 (*t.k.p.t*), 1*ml* 1*N* H_2SO_4 và 20*ml* benzen, lắc mạnh và để lắng trong 5*ph*. Nếu lớp benzen không có màu hồng là được.

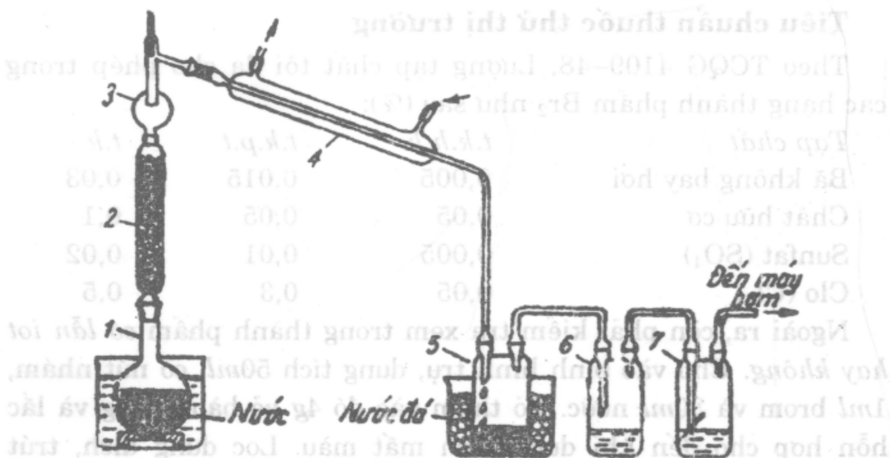
Điều chế

Hơi brom độc, làm chảy nước mắt, họ, ngạt thở và đau đầu. Rơi phải vào da, brom gây loét khó lành. Cho nên chỉ làm (trong tủ hút) và phải mang kính và đeo găng tay

1. Brom kỹ thuật thường có lẫn tạp chất hữu cơ và hầu như có chứa clo.

Bằng phương pháp chưng cất, xem *h.23*, có thể tinh chế sạch hết tạp chất hữu cơ.

Tất cả những chỗ nối trong dụng cụ (kể cả nhiệt kế) đều phải làm nhám và có bôi hoạt thạch (talc) (*không được bôi mỡ!*), không được dùng nút cao su hay nút li–e. Có thể dùng nút bằng amiăng hay bằng bông thủy tinh (dùng thủy tinh lỏng làm chất gắn). Trong cột 2 chất đầy những hạt hay những mảnh ống thủy tinh, đường kính 2–3*mm* và chiều dài ~ 10*mm*, và trong hai bình hấp thụ 6 và 7 đều có chứa dung dịch 20% NaOH (hay KOH). Để tránh chất lỏng khói phọt ra ngoài, các ống trong bình 6 không được nhúng vào dung dịch.



Hình 23. Dụng cụ để chưng brom.
1. Bình cầu đáy tròn; 2. Cột; 3. Ống quả bầu; 4. Ống sinh hàn; 5. Bình thu; 6,7. Bình hấp phụ.

Đổ 1*kg* brom (*k.thuật*) vào bình cầu 1 dung tích 0,5*l* và đun trên chậu cách thủy. Muốn cho việc chưng cất dễ dàng, người ta nối ống dẫn khí đi ra với bơm vòi nước, bơm này làm việc vừa phải sao cho tốc độ dòng bọt khí đi qua chất lỏng hấp thụ không nhanh quá. Bình thu 5 được ướp lạnh bằng nước đá và dùng để thu brom ở 56–61°, thoát ra từ bình chưng. Thu được 850*g*.

Để tinh chế brom sạch hết clo, người ta xử lý nó với axit bromhydric.



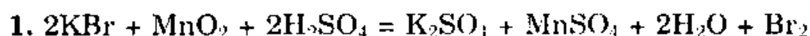
$$Cl_2 + 2HBr = Br_2 + 2HCl$$

Lấy 275*ml* brom cho vào bình chứa dung tích 1–1,5*l*, rót vào đó từ từ, từng ít một, mỗi lần 25*ml* dung dịch 48% axit clohydric, đồng thời lắc đều và chú ý giữ đừng để bình nóng lên quá mạnh. Ngừng rót axit khi dung dịch trở thành đồng thể, muốn vậy, phải tiêu tốn vào khoảng 560*ml* axit. Tiện lợi nhất cho việc quan sát quá trình hòa tan brom trong axit bromhydric là dùng ánh sáng truyền qua. Dùng que khuấy thì làm tăng rõ rệt độ hòa tan.

Sau khi đã thu được chất lỏng đồng nhất, dùng phễu giọt có ống dài đến tận đáy bình để cho vào chất lỏng đó 200–250*ml* nước

(phân làm nhiều lần, mỗi lần 50*ml*). Khuấy chất lỏng bị phân lớp, lớp dưới là brom tinh khiết (225*g*). Đem chưng cất lớp trên trong dụng cụ đã mô tả trên đây, thu thêm được 600*g* brom nữa.

Phần còn lại trong bình cầu sau khi chưng cất trong bình brom, được đem chưng cất lại nhằm mục đích tái sinh axit bromhydric. Ở nhiệt độ 115–123° thu được vào khoảng 400*ml* dung dịch 38% axit, t.l. riêng 1,34, ở 123–124° được 150*ml* dung dịch 45% axit và trên 124° được 275*ml* dung dịch 48% axit, t.l. riêng 1,48–1,49.



1. $2KBr + MnO_2 + 2H_2SO_4 = K_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O + Br_2$

Đun nóng bình cổ cong chứa hỗn hợp 250*g* KBr, 100*g* MnO_2 và 200*g* H_2SO_4 đậm đặc. Đem chưng cất brom vừa tạo thành và thu nó trong bình thu ướp lạnh.

2. Để điều chế brom, có thể dùng những "cặn bã" của phòng thí nghiệm (khi chưng khô những dung dịch có chứa bromua kim loại kiềm).

Trộn 100*g* cặn bã với 100*g* $K_2Cr_2O_7$ nghiền và 400*g* axit sunfuric loãng (2:1). Đem chưng cất brom vừa tạo thành và thu trong bình thu. Nhất thiết phải tinh chế thành phẩm như đã chỉ dẫn ở điểm 1.

3. Điều chế nước bão hòa brom, cho vào bình có nút nhám 5*g* brom với 100*ml* nước và lắc mạnh, thỉnh thoảng hé mở nút để cho hơi brom tích lũy trong bình thoát ra.

Thử nước brom

1. *Axit sunfuric.* Lấy 50*ml* nước brom, thêm vào đó 1*ml* axit clohydric, t.l. riêng 1,12, 1–2*ml* dung dịch 10% $BaCl_2$ và đun sôi trong tủ hút để đuổi hết brom ra khỏi dung dịch. Sau 1 giờ để lắng, nếu không có kết tủa $BaSO_4$ tức là trong nước brom không có axit sunfuric.

2. *Hàm lượng brom.* Rót 10*g* nước brom vào 100*ml* dung dịch 5% KI và để yên trong bình kín trong 30*ph*, sau đó chuẩn độ với $Na_2S_2O_3$ nồng độ 0,1*N*. 1*ml* $Na_2S_2O_3$ nồng độ 0,1*N* ứng với 0,007992*g* brom.

CACBON

Carboneum	*Carbon*	*Kohlenstoff*
C	TLNT 12,011	

A. Than gỗ

Carbo ligni	*Wood charcoal*	*Holzkohle*

Tính chất

Than có chất lượng tốt khi chỗ gãy của nó màu đen óng ánh, khi va vào vật rắn thì phát ra tiếng nghe thanh thanh và khi cháy thì có khói và lửa.

Tỷ trọng của than vô định hình là 1,475. Than tốt có chứa 87,5–91% cacbon. 1,3–2% tro, 5–7% nước, 1,8–2,5% hydro và 1,5–6,5% oxy.

T chảy và thăng hoa của than (*) là gần 3500°.

Điều chế

1. Muốn điều chế than gỗ dưới dạng bột người ta cho các cục than gỗ thị trường đường kính 8–10*cm* vào trong lò rồi đốt. Lúc than vừa cháy đỏ, người ta dùng nắp sắt đậy lò lại. Khi mà cả khói và cả hơi không thoát ra được thì người ta làm tắt than, muốn vậy, không cho không khí đi vào nữa hoặc đổ lên than một ít kim loại (hay đá) hoặc cho nó vào một cái chậu đậy thật chất.

Sau đó quét hết tro (dùng chổi lông) trên bề mặt của các cục than rồi đem nghiền than còn nóng ở trong cối thành bột thô, sau đó đóng ngay vào trong các lọ được đậy chất. Dùng rây để rây người ta thu được bột nhỏ hơn. Các động tác để nguội than đã nung, nghiền, rây và đóng vào lọ phải làm nhanh chóng liên tục, vì than dần dần hấp thụ hơi ẩm và các thứ khí ở ngoài không khí.

2. Muốn điều chế than không có tro người ta nghiền nhỏ nó ra, rây qua cái rây số 0053 (10200 lỗ trong 1cm^3) rồi trộn thành bột nhão với axit clohydric 40% (*tinh khiết*). Đun nóng khối chất vừa thu được ở trong tủ hút, đầu tiên đun nhẹ đến khi hết hơi

(*) T sôi của graphit gần 3180°.

HF, sau đó đun mạnh hơn đến 300-400°.

Đun sôi than khô với axit clohydric đặc, pha loãng bằng nước rồi lọc hút trên phễu. Chế hóa với axit clohydric hai lần, sau đó rửa bằng nước để tách Cl^-.

Đối với than máu (xem ở dưới) nếu tinh chế ba lần theo phương pháp vừa nêu ra, thì hàm lượng của tro sẽ từ 8,39 giảm xuống 0,06%, đối với than đường hoạt tính (xem ở dưới) thì chỉ tinh chế một lần cũng đã làm giảm lượng tro từ 0,1 xuống đến 0,00%.

Thử

Bột than gỗ không được chứa những tạp chất bị chiết bởi rượu. Nó cháy phải không có ngọn lửa và chất bã còn lại không được quá 5%.

B. Than đường

Charcoal from sugar *Zuckerkohle*

Điều chế

Đun nóng đường đã nghiền nhỏ (đầu tiên đun cẩn thận, hạn chế không khí đi vào) cho đến khi nào khí ngừng thoát ra, sau đó nâng cao nhiệt độ đến bắt đầu nóng đỏ. Nếu thành phẩm dùng để điều chế các clorua hay bromua khan từ các oxyt, thì nung nó một lần nữa trong dòng khí clo (hay brom). Sản phẩm cần cho ngay vào các lọ đã bịt kín, vì nó dễ dàng hút ẩm.

C. Than máu

Carbo sanguinis *Charoal from blood* *Blutkohle*

Carbo animalis

Tính chất

Than máu là chất bột màu đen khô và nhẹ. Tỷ trọng của thành phẩm càng nhẹ, thì khả năng xuất hiện của nó càng cao.

Điều chế

Muốn điều chế than máu người ta cho bay hơi một hỗn hợp chứa tám phần t.l. máu và một phần t.l. riêng K_2CO_3, rồi nung bã rắn ở 850-950° khi không có không khí. Nghiền nhỏ khối

chất đã hóa than, chế hoa với nước để đuổi các tạp chất tan. sau đó với axit clohydric loãng, rồi cuối cùng với nước nóng đến phản ứng trung hoa.

Thu được 10% tính theo trọng lượng máu.

D. Than hoạt tính

Than hoạt tính là những cục than đen, nhỏ, rất xốp. 1g than hoạt tính có bề mặt từ 10–100m^2, bởi vậy khả năng hấp phụ các chất của nó rất lớn.

Điều chế

Nghiền nhỏ than gỗ thường, dùng rây số 1,4 (20 lỗ trong một 1cm^2) để rây, đem đun thật cẩn thận (để đuổi các dầu nhựa) ở trong chén đồng hay chén sắt khoảng 1 giờ. Sau đó, rót 500*ml* HNO_3 vào 30*g* than, để yên trong một ngày đêm, sang ngày sau đun sản phẩm hỗn hợp khoảng 1 giờ, lọc hút trên phễu, rửa bằng nước đun sôi 1 giờ với 2*l* nước cất. Sau khi sấy ở 110°, đem nung than ở trong bát sứ đậy kín khoảng nửa giờ.

Thử

Tùy theo công dụng của than hoạt tính mà người ta tiến hành phân tích nó. Cần tiến hành kiểm tra định tính Những, S, Zn, Cu, Co, SO_4^{2-}, Cl, tạp chất nhựa, độ axit v.v... ở trong thành phẩm. Dưới đây ta chỉ tiến hành kiểm tra *khả năng làm mất màu.* Người ta lắc trong ống đo có nút nhám 0,1g than, đã sấy khô ở 120° và đã được rây qua cái rây nhỏ, với 25*ml* dung dịch chàm metylen 0,15%. Sau khi mất màu, thêm một lượng mới chàm metylen (5*ml*), lắc lại rồi tiếp tục thử cho đến không dung dịch không bị mất màu. Than tốt (dùng trong ngành y) phải làm mất màu ít nhất là 35*ml* dung dịch chàm metylen.

CACBON DISUNFUA

Carboneum sulfuratum *Carbon disulfide* *Schwefelkohlenstoff*

CS_2 TLPT 76,143

Tính chất

CS_2 là chất lỏng không màu, linh động, khúc xạ ánh sáng mạnh, t.l. riêng 1,2661 (d_{20}^{20}) có mùi ete. T cháy –112°, T sôi 46,25°.

Hòa tan iot, brom, lưu huỳnh, mỡ, sáp, guta–pecxa, các thứ nhựa, cao su, camphora, photpho vàng. Trộn lẫn với rượu tuyệt đối, ete, benzen, clorofom, cacbon tetraclorua, dầu béo và tinh dầu theo bất kỳ tỷ lệ nào. Tan được trong kiềm ăn da và kiềm sunfua (tạo thành các muối thiocacbonat), hầu như không tan trong nước. Hơi CS_2 bị hấp thụ bởi iot, parafin, bởi dung dịch brom trong KBr và đặc biệt là dầu gai, nếu dùng dầu đó bội lên bề mặt ống thủy tinh.

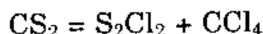
Rất dễ cháy, bốc cháy ngay cả khi tiếp xúc với vật nóng (nhiệt độ bốc cháy là 232°).

Bảng 96 – *Độ tan của Cs_2 trong nước* (trong 100*ml* dung dịch)

t°C	CS_2, *g*	t°C	CS_2, *g*	t°C	CS_2, *g*
0	0,204	20	0,179	40	0,111
5	0,199	25	0,169	45	0,070
10	0,194	30	0,155	49	0,014
15	0,187	35	0,137		

Với không khí hoặc với oxy hoặc với oxy CS_2 nổ rất mạnh.

Khi tác dụng với clo, CS_2 bị phân huỷ theo phương trình



$$CS_2 = S_2Cl_2 + CCl_4$$

Ngoài ánh sáng mặt trời Cs_2 bị phân hủy một ít, có mùi củ cải thối rất khó chịu, mùi này là mùi đặc trưng của loại CS_2 thị trường.

Bảng 97 – *Độ tan CS_2 trong rượu loãng* (trong 10*ml* rượu)

Rượu % t.l.	CS_2, *g*	Rượu % t.l.	CS_2, *g*	Rượu % t.l.	CS_2, *g*
98,5	13,2	93,54	7,0	76,02	2,0
98,15	12,2	91,37	5,0	48,40	0,2
96,95	10,0	84,12	3,0	47,90	0,0

Tinh chế

Tất cả việc làm với CS_2 phải tránh lửa!]

Chỉ được chưng cất CS_2 trên nồi cách thủy, đun nóng ở một phần khác.

1. Muốn tinh chế CS_2 (*k.Thuật)* thì cứ mỗi 100*g* người ta thêm 2–3*g* CSO_4 khan rồi lắc mạnh. Khi kết tủa đen lắng xuống và mùi khó chịu đã bay mất thì đem lọc gạn CS_2. muốn điều chế thành phẩm hoàn toàn tinh khiết người ta chưng cất nó trên CSO_4 khan.

2. Đầu tiên lắc 300*ml* CS_2 với 5–6*ml* Hg khoảng nửa giờ, sau đó dùng mỗi lần 250*ml* dung dịch $KMnO_4$ 1% để chế hóa trong 15*ph* cho đến khi nào lớp nước có màu anh đào rõ rệt.

Lọc Cs_2 qua giấy lọc khô vào trong một bình cầu, cho thêm 30*g* $CaCl_2$, đun sôi nửa giờ với ống sinh hàn ngược ở trên nồi cách thủy, sau đó chưng cất CS_2, thu phân đoạn sôi ở 46–48°.

Thử

1. *Chất bã không bay hơi.* Khi cho 50*g* thành phẩm bay hơi trên nồi cách thủy (*tránh lửa! Tủ hút phải hút thật mạnh!)* bã còn lại không được quá 0,5*mg*.

2. *Lưu huỳnh tan(S).* Khi lắc thành phẩm ở trong một bình khô với thủy ngân khô, trên mặt thủy ngân phải không được có lớp màng màu thẫm.

3. *Dihydro sunfua (H_2SO_3 và H_2SO_4).* Thành phẩm lắc với nước phải không được có màu nâu.

4. *Axit sunfurơ và axit sunfuric (H_2SO_3 và H_2SO_4).* Thành phẩm lắc với nước phai không được có phản ứng axit.

5\. *Dọ ẩm* Khi tiếp xúc với thành phẩm khoảng vài giờ $CuSO_4$ khan không được hóa màu chàm.

CACBON AXYT

Cacbon Monoxide		*Kohlenoxyd Kohlenmonoxyd*
CO	TPLT	28,011

Tính chất

CO là khí rất độc, không màu, không mùi vị. Tan rất ít trong nước (1 thể tích nước ở 0° hòa tan, 0,02142 thể tích). Khi ngưng thành chất lỏng, CO sôi ở 190°; T chảy -207° (dưới áp suất 100*mmHg*). Tỷ trọng 0,9672 (theo không khí), 1*l* khí ở điều kiện thường cân nặng 1,2504*g*.

CO không duy trì sự cháy, ở ngoài không khí nó cháy cho ngọn lửa màu chàm và tạo thành CO_2. bị các dung dịch $CuCl_2$ trong HCl hoặc trong NH_4OH hấp thụ.

Nồng độ CO tối đa cho phép ngoài không khí của các xưởng sản xuất là 0,02*mg*/*l*.

Điều chế

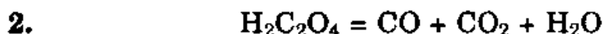
Cần phải làm ở trong tủ hút! Thở phải CO sẽ ngộ độc.



1. $HCOOH = CO + H_2O$

Cho H_2SO_4 vào trong một bình cầu có lắp phễu nhỏ giọt và ống dẫn khí, đun nóng đến 100° rồi cho từng giọt axit fomic 85% (kỹ thuật) từ phễu xuống, cả thảy là 25–30*ml*. Tốc độ nhỏ giọt axit sẽ điều chỉnh tốc độ thoát khí ra.

Khi đã nhỏ hết axit xuống thì khí thoát ra sẽ chậm lại, lúc đó đặt bình cầu lên lưới đồng, đun nhẹ bằng một ngọn đèn rất nhỏ thì phản ứng sẽ tiến hành êm dịu đến cùng.



2. $H_2C_2O_4 = CO + CO_2 + H_2O$

Đun hỗn hợp gồm 500*g* H_2SO_4 đặc và 100*g* axit oxalic tinh thể ($H_2C_2O_4 . 2H_2O$) trong bình cầu đáy tròn trên dưới lồng. Khi khí bắt đầu thoát ra, thì tắt lửa đi, nếu không thì phản ứng sẽ rất mạnh.

Khó CO thoát ra có chứa CO_2, không khí và hơi ẩm. CO_2 bị hấp thụ hoàn toàn khi cho nó đi qua các bình rửa chứa KOH 30% và cho qua một ống dài 10*cm* chứa vôi tôi xút và KOH rắn đến một nửa ống. Khí của oxy được hấp thụ khi cho khí đi qua dung dịch natri hydrosunfit. Dùng $CaCl_2$, $H_2C_2O_4$ đặc và P_2O_5 để sấy khô khí.

3. Cacbon oxyt thị trường chứa trong bình thép có thể lẫn CO_2, O_2, H_2, CH_4, N_2 và $Fe(CO)_5$. Muốn tinh chế người ta cho khí đi qua bình đựng dung dịch KOH, rồi đi qua bình đựng KOH rắn. Để loại oxy và sắt cacbonyl người ta cho khí đi chậm qua dây đồng xoắn nung ở 600 hoặc cho đi qua đồng hoạt hóa ở 200° (xem mục "*nitơ*"). Có thể tinh chế để loại H_2, CH_4 và N_2 hoặc bằng cách tách phân đoạn khí nén, hoặc bằng phương pháp sắc ký khí hấp thụ.

CACBON TETRACLORUA

(Tertaclometan)

Carboneum Tetrachloratum	*Carbon tetrachloride*	*Kohlenstoff tetrachlorid*

CCl_4 TLPT 153,839

Tính chất

CCl_4 là một chất lỏng không màu, t.l. riêng 1,632 ở 0°, có mùi ete dễ chịu. T chảy –23,77°, T sôi 76,6°. Hầu như không tan trong nước (0,08%)' trộn lẫn với rượu, ete, tinh dầu và dầu béo theo bất kỳ tỷ lệ nào. Cacbon tetraclorua không cháy.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

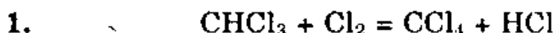
Theo TCQG 5827–51, thành phẩm phải là chất lỏng không màu trong suốt. T sôi của thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải từ 76–77,5° của thành phẩm hạng tinh khiết 75,5–77,5° ở 760*mmHg;* trong những khoảng đó phải chưng cất được ít nhất là 95% thành phẩm theo thể tích.

Tỷ trọng (d_4^{20}) của thành phẩm hạng *t.k.p.t phải nằm trong khoảng 1,593–1,596*, của thành phẩm hạng *tinh khiết* phải nằm trong khoảng 1,591–1,597. ngoài ra cần phải kiểm tra độ axit, clo tự do, các tạp chất hữu cơ và các chất khử ở trong thành phẩm.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm CCl_4 như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không bay hơi	0,0005	0,001
Clorua (Cl)	0,0002	0,0005
Cacbon disunfua (CS_2)	0,0002	0,001
Aldehyt (CH_3CHO)	không có	0,0006

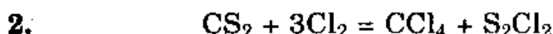
Điều chế



1. $CHCl_3 + Cl_2 = CCl_4 + HCl$

Cho dòng khí clo khô đi qua $CHCl_3$ đã đun sôi đều trong một bình cầu có ống sinh hàn ngược đến khi nào HCl không thoát ra nữa. Nên tiến hành phản ứng ngoài ánh mặt trời hoặc khi có chất xúc tác (một lượng nhỏ $SbCl_3$ hoặc ICl).

Tinh chế sản phẩm như đã nói ở mục 3.



2. $CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$

Cho clo khô đi qua CS_2 đã hòa tan một ít iot (chất xúc tác) ở nhiệt độ phòng đến khi nào clo không bị hấp thụ nữa. Chưng cất hỗn hợp phản ứng với cột cất, thu phân đoạn sôi ở 75–80°.

Tinh chế sản phẩm như ở mục 3.

3. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* đi từ sản phẩm kỹ thuật hoặc từ sản phẩm điều chế theo các phương pháp đã mô tả ở trên, người ta cho dung dịch chứa 60*g* NaOH trong 500*ml* rượu vào 500*ml* CCl_4, lắc nhiều lần rồi để một đêm. Ngâm bình trong chậu nước, rồi cho một tia nước chảy qua ống vào trong chất lỏng đến khi nào nước chảy ra có phản ứng trung hòa và khi thêm dung dịch $CuSO_4$ 10% trong CH_3COOH 30% sẽ không cho kết tủa xantogenat màu vàng. Tách lớp CCl_4, thêm 100*ml* dung dịch $KMnO_4$ 3%, lắc một vài lần, rồi tách lớp phía dưới.

Muốn tinh chế hoàn toàn CCl_4 người ta sấy khô bằng $CaCl_2$ rồi dùng cột cất tốt để chưng, bỏ phân đoạn đầu tiên sôi trước 76° (45–60*ml*), thu phân đoạn 76,7–77,2°. Thu được 250–269*g* (50%).

CACBOSILICAGEN

Tính chất

Là những cục nhỏ rắn chắc màu đen, có khả năng hấp phụ lớn đối với hơi nước và các chất hữu cơ.

Điều chế

Dùng nước pha loãng thủy tinh lỏng kỹ thuật cho tới hàm lượng SiO_2 là 4,1%. Lấy 50*ml* dung dịch, thêm vào đó 0,5*g* than hoạt tính sấy khô ở 105° và nghiền đến cỡ hạt có đường kính 0,06–0,125*mm*; tỷ lệ đó ứng với hàm lượng 10% C của trong thành phẩm cuối cùng hoạt động nhất.

Khuấy hỗn hợp 20*ph*, sau đó thêm từng giọt axit clohydric 4% tới khi phản ứng axit với quỳ. Sau khi đã thêm toàn bộ lượng axit cần thiết, tiếp tục khuấy cho đến khi đông tụ được 2–5*ph*. Đặt cốc chứa gel vào bình hút ẩm và để trong từ 2 đến 3 ngày cho đến khi chín muồi; mức độ chín muồi gel được xác định bằng cách khẽ ấn ngoán tay lên đó. Gel đã chín muồi có sức cản đủ để tạo ra những vết nứt xung quanh chỗ lún sâu.

Cắt gel thành những cục nhỏ, làm khô trên kính ở nhiệt độ phòng trong vòng hai ngày đêm, rồi đặt trong máy điều nhiệt ở 40–50° cho tới lượng của hơi ẩm tối đa là 75–80%. Sau khi dùng nước rửa thành phẩm trong vòng từ năm đến sáu ngày đêm đến khi tách hết Cl^- và sấy khô trong máy điều nhiệt trong 60–70 giờ với nhiệt độ tăng dần từ 40–120°, rồi hoạt hóa gel bằng cách đun nóng trong bát sứ đậy nắp ở 240–250°.

CADIMI

Cadmium *Cadmium* *Cadmium*

Cd TLPT 112,41

Tính chất

Cd là kim loại sáng, mềm, trắng màu bạc, t.l. riêng 8.64. T chảy 321°, T sôi 767°. Dưới tác dụng của không khí cadimi bị mờ đục nhanh chóng vì bị phủ một màng oxyt. Màng oxyt này bảo

vệ kim loại khỏi bị oxy hóa tiếp tục. Cadimi dễ tan trong HNO_3. Tan rất chậm trong axit sunfuric loãng và axit clohydric loãng.

Theo ĐKKT BHC 3324–52 và 3325–52, Lượng tạp chất tối đa cho phép trong camidi kim loại (thoi hoặc hạt) các hạng là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chì (Pb)	0,02	0,05
Kẽm (Zn)	0,01	0,05
Đồng (Cu)	0,01	0,02
Sắt (Fe)	0,003	0,01

Điều chế

1. Muốn tinh chế cadimi thị trường bằng cách điện phân, người ta nhúng thỏi cadimi vào dung dịch bão hòa $CdSO_4$ (*t.k.p.t*). điện cức thứ hai là một thanh sắt mỏng mạ platin (có thể dùng thìa platin). Cadimi là dương cực, platin là âm cực. Cho thêm vào dung dịch vài giọt axit sunfuric và điện phân ở điện thế 3–4V, mật độ dòng điện 0,01A/cm^2. Thường xuyên khuấy chất điện ly để kết tủa xốp Cd khỏi nối liền hai điện cực. Lấy dần cadimi ra khỏi bình điện phân, rửa nước và nấu chảy.

2. Muốn điều chế camidi tinh khiết dùng trong phân tích quang phổ, người ta dùng các hóa phẩm hạng cao và nước cất hai lần. $CdSO_4$ (*t.k.p.t*) kết tinh lại hai lần và lấy phần đầu khoảng 50%. Sau đó, để yên dung dịch $CdSO_4$ đậm đặc (50%) đã bỏ thêm cadimi kim loại trong ba ngày và thỉnh thoảng đun nóng dung dịch. Lọc dung dịch, cô và để cho kết tinh. Dùng nước hai lần kết tinh lại các tinh thể hai lần nữa. Lấy dung dịch muối đã bão hòa ở 25°, thêm H_2SO_4 *t.k.h.h* đến nồng độ 0,2N và điện phân ở 3–3,5V. Mật độ dòng 0,12A/cm^2. Điện cực là những bản than chì mài trơn nhúng trong túi vải thô.

Hiệu suất 40% (của lượng cadimi đã lấy để điện phân).

Rửa kim loại đã kết tủa bằng nước cất hai lần, làm khô bằng giấy lọc và nấu chảy trong bát sứ dưới lớp KOH (để loại CdS). Để nguội kim loại và rửa nước từ năm đến sáu lần để loại sạch KOH.

Kim loại hoàn toàn tinh khiết và đôi khi chỉ có dấu vết Pb.

CADIMI AXETAT

Cadmium acetium *Cadmium acetate* *Cadmium acetat*

$Cd(CH_3COO)_2 . 2H_2O$ TLPT 266,53

Tính chất

$Cd(CH_3COO)_2.2H_2O$ là những tinh thể lớn đơn tà, trong suốt, t.l. riêng 2,009. Rất dễ tan trong nước, không tan trong ete, chảy rữa ngoài không khí ẩm. $Cd(CH_3COOH)_2$ khan có t.l. riêng 2,341 và T chảy 255°.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 5824–51, thành phẩm *t.k.p.t* phải có ít nhất 99,5% $Cd(CH_3COO)_2.2H_2O$, thành phẩm *t.k.* ít nhất 98%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $Cd(CH_3COO)_2.2H_2O$ các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,003	0,005
Chất không kết tủa với amoni sunfua (dạng sunfat)	0,05	0,2
Kẽm (Zn)	0,005	0,01
Nhôm (Al)	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,002	0,005
Sunfat (SO_4)	0,005	0.01
Sắt (Fe)	0,0005	0,0012
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,002	0,004

Thành phẩm phải đảm bảo không có chì, bitmut và đồng (pb^{2+}, Bi^{3+} và Cu^{2+}). Để kiểm tra người ta cân 5*g* thành phẩm với độ chính xác 0,01*g*, bỏ vào bình nón cỡ 50*ml*, hòa tan trong 10*ml* nước và thêm 0,5*ml* dung dịch CH_3COOH 30%. Lọc dung dịch, thêm vào nước lọc 10*ml* dung dịch NH_4OH 25% và để trong 5*ph*.

Thành phẩm sẽ đạt tiêu chuẩn, nếu dung dịch thử khi nhìn trong ánh sáng truyền qua trên nền giấy trắng không có màu

xanh hoặc màu lam và khi nhìn trên nền đen, không vẩn đục. Để so sánh, người ta dùng dung dịch đã lọc chứa 5*g* thành phẩm trong 20*ml* nước, cho thêm 0,5*ml* CH_3COOH.

Điều chế

1. Thành phẩm hạng *t.k.h.h* có thể điều chế theo phương pháp sau:

Lấy 85*ml* dung dịch CH_3COOH (*t.k.h.h*) đun nóng đến 60–70°, cho thêm từng lượng nhỏ 29*g* CdO. Cuối giai đoạn hòa tan, cần khuấy kỹ. Đun nóng trong 30–40*ph*, lọc qua giấy lọc mịn và cô dung dịch ở 70–80° đến khi có t.l. riêng 1,61–1,62. Dùng thìa thủy tinh khuấy chất lỏng sền sệt và để yên ngày hôm sau. Tách các tinh thể đã lắng xuống. Rửa với một ít nước lạnh và làm khô trên giấy da cừu ở nhiệt độ phòng.

Thu được 42–55*g* (70–90%).

2. Thành phẩm hạng *t.k.* điều chế bằng cách đo vào dung dịch đã lọc chứa 70*g* $Pb(CH_3COO)_2$. $3H_2O$ (*t.k*) trong 400*ml* nước 6*ml* CH_3COOH (*t.k.h.h*) và 30*g* cadimi kim loại. Vừa khuấy vừa đun nóng hỗn hợp đến 30–40°.

Muốn biết phản ứng đã kết thúc hay chưa, người ta thử với H_2SO_4 (lấy 5*ml* dung dịch, thêm 5*ml* H_2SO_4 t.l. riêng 1,11,. Sau 30*ph* dung dịch phải không đục hoặc không có kết tủa $PbSO_4$). Lọc dung dịch, cô nước lọc cho đến khi có t.l. riêng 1,77 và cho kết tinh như phương pháp 1.

Kết quả thu được gần 45*g* (90%).

CADIMI CACBONAT

Cadmium carbonicum *Cadmium carbonate* *Cadmium carbonat*

$CdCO_3$ TLPT 172,43

Tính chất

$CdCO_3$ là chất bột trắng, t.l. riêng 4,238. không tan trong nước, dễ tan trong axit. Khi nung đến gần 500° phân hủy, giải phóng CO_2 và biến thành CdO.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 6261–52, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải có ít nhất 98% $CdCO_3$, thành phẩm *t.k.* ít nhất 97%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $CdCO_3$ các hạng như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong axit clohydric	0,01	0,02
Clorua (Cl)	0,01	0,03
Sunfat (SO_4)	0,01	0,02
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dạng sunfat)	0,5	1,5
Kẽm (Zn)	0,005	0,01
Sắt (Fe)	0,005	0,01
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,1	0,1
Chì (Pb)	0,025	0,05

Ngoài ra, thành phẩm cần phải bảo đảm không có đồng. Muốn kiểm tra người ta lấy 5*g* thành phẩm, tẩm ướt bằng 5*ml* nước và cho thêm 10*ml* axit clohydric, t.l. riêng 1,12. Sau khi đã hòa tan, cho thêm 20*ml* amoniac 25%. Khi nhìn qua ánh sáng truyền qua trên nền trắng, dung dịch ở trên kết tủa không được có màu lam. Làm thí nghiệm trống để so sánh.

Điều chế

Thành phẩm hạng *t.k.p.t* đều chế như sau:

Lấy dung dịch 275*g* $CdSO_4 .8/3H_2O$ (*t.k.h.h*) trong 800*ml* nước, đun sôi, vừa khuấy vừa cho thêm một dòng rất nhỏ dung dịch nóng 45–50° của 200*g* $(NH_4)_2CO_3$ (*t.k.p.t*) trong 1*l* nước. Để yên và gạn từ 30–40 lần kết tủa $CdCO_3$ với nước nóng. Trong những lần rửa cuối, cần cho thêm một ít $(NH_4)_2CO_3$ vào nước, nếu không thì kết tủa sẽ lắng xuống hết sức chậm. Để yên kết tủa, rửa thêm hai lần nữa với nước nóng, tách lấy kết tủa và sấy khô trong ba giờ ở 120–150°.

Hiệu suất 175–180*g*.

CADIMI CLORUA

Cadmium chloratum *Cadmium chloride* *Cadmium chlorid*

$CdCl_2 . 2,5\ H_2O$ TLPT 228,36

Tính chất

$CdCl_2$ –khối trắng, t.l. riêng 4,05. T chảy 568°, T sôi 964°. Dễ tan trong nước, tan một ít cả trong alcol metylic và alcol etylic.

$CdCl_2 . 2,5\ H_2O$ –tinh thể đơn tà, t.l. riêng 3,33.

Ở 33,8° $CdCl_2 . 2,5\ H_2O$ chuyển thành $CdCl_2 . 2H_2O$, tetrahydrat $CdCl_2 . 4H_2O$ bền ở dưới –5,6°.

Bảng 98 – *Độ tan của $CdCl_2$ trong nước*

t°C	$CdCl_2$ %	t°C	$CdCl_2$ %	t°C	$CdCl_2$ %
–7	43,5	10	51,6	61	57,9
+1	47,6	19	52,6	82	58,8
+6	49,7	25	52,9		

Bảng 99 – *Tỷ trọng các dung dịch nước của $CdCl_2$*

$CdCl_2$ %	d_4^{20}	$CdCl_2$ %	d_4^{20}	$CdCl_2$ %	d_4^{20}
2	1,0159	14	1,1324	30	1,3273
4	1,0339	16	1,1540	35	1,4010
6	1,0524	18	1,1762	40	1,4833
8	1,0715	20	1,1992	45	1,5748
10	1,0912	15	1,2604	50	1,6762
12	1,1115				

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Lượng tạp chất tối đa cho phép có nhiều nhất trong $CdCl_2 . 2,5\ H_2O$ các hạng (theo TCQG 4330–48) (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,003	0,005	0,01
Nitơ tổng công (tính ra N)	0,001	0,002	0,005

Kim loại kiềm (dạng sunfat)	0,05	0,1	0,2
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01	0,02
Chì (Pb)	0,01	0,02	0,05
Đồng (Cu)	0,002	0,005	0,01
Kẽm (Zn)	0,005	0,01	0,02
Nhôm (Al)	0,02	0,05	0,1
Asen (As)	0,00005	0,0001	0,0002
Sắt (Fe)	0,0001	0,0002	0,001
Tali (Tl)	0,02	0,03	0,05

Điều chế

1. Đổ vào bát sứ 30*ml* axit clohydric (*t.k*, t.l. riêng 1,19) và thêm từng lượng nhỏ 12*g* Cd hạt (*tủ hút!*). khi phản ứng đã ngừng, đun nóng không quá 40–60°, để loại kim loại chưa phản ứng, lấy dung dịch ra. Thêm vào dung dịch đó 2–3*ml* dung dịch H_2O_2 3%, đun sôi và trung hòa axit tự do bằng $CdCO_3$ hơi dư một ít. Đun nóng dung dịch đến 80–90°, để yên, lọc kết tủa $CdCO_3$ và $Fe(OH)_3$.

Thêm axit clohydric (*t.k.p.t*) vào nước đến phản ứng axit đối với congo đỏ, chưng đến khi xuất hiện váng tinh thể và để nguội đến 15–20°. Tách những tinh thể ra, sấy khô ở nhiệt độ không quá 33°. Nếu thành phẩm không có màu trắng tinh thì phải kết tinh lại trong nước.

2. Muốn điều chế $CdCl_2$ khan, trộn các dung dịch đậm đặc của 53,5*g* NH_4Cl (*t.k*) và 228*g* $CdCl_2$. 2,5 H_2O (*t.k*). Chưng hỗn hợp, tách ra các tinh thể hình kim màu trắng của muối kép $CdCl_2$. NH_4Cl, sấy khô trong phòng ẩm đựng H_2SO_4 và đun nóng ở 600° trong dòng hydro clorua khô cho đến khi không bay lên NH_4Cl nữa. $CdCl_2$ nóng chảy còn lại, sau khi để nguội sẽ đông thành khối kết tinh.

CADIMI NITRAT

Cadmium nitricum *Cadmium nitrate* *Cadmium nitrat*

$Cd(NO_3)_2$. $4H_2O$ **TPLT** 308,49

Tính chất

$Cd(NO_3)_2.4H_2O$ là những tinh thể hình kim hoặc hình lăng trụ, không màu, t.l. riêng 2,46, chảy rữa ngoài không khí. T chảy 59,3°. Chất lỏng sôi ở 132° và vẫn hoàn toàn trong suốt khi chưa bay hơi hết 75% lượng nước trong đó. Nó dễ tan trong nước.

Khi làm mất nước cẩn thận ở 75–80° (hoặc trong bình phòng ẩm đựng H_2SO_4), nó chuyển thành $Cd(NO_3)_2$ khan có T chảy 360°. Ở nhiệt độ cao hơn, nó phân hủy giải phóng CdO.

Bảng 100 – *Độ tan $Cd(NO_3)_2$ trong nước*

t°C	$Cd(NO_3)_2$ %
0	52,3
30	58,4
40	61,4
59,5	76,6

Bảng 101 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $Cd(NO_3)_2$*

$Cd(NO_3)_2$ %	d_4^{18}	$Cd(NO_3)_2$ %	d_4^{18}	$Cd(NO_3)_2$ %	d_4^{18}
2	1,0154	14	1,1261	30	1,3124
4	1,0326	16	1,1468	35	1,3822
6	1,0502	18	1,1682	40	1,4590
8	1,0683	20	1,1904	45	1,5438
10	1,0869	15	1,2488	50	1,6356
12	1,1061				

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 6262–52, thành phẩm *t.k.p.t* phải có ít nhất 99% $Cd(NO_3)_2.4H_2O$ thành phẩm *t.k.* ít nhất 98,5%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $Cd(NO_3)_2.4H_2O$ các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,003	0,01
Clorua (Cl)	0,0005	0,001
Sunfat (SO_4)	0,003	0,003
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dạng sunfat)	0,1	0,2
Sắt (Fe)	0,0001	0,0005
Kẽm (Zn)	0,002	0,005

Ngoài ra, cần phải kiểm tra thành phẩm để bảo đảm không có đồng và chì (Cu^{2+} và Pb^{3+}). Lấy 5*g* thành phẩm đã cân chính xác đến 0,01*g* hòa tan trong 10*ml* nước, lọc dung dịch, cho thêm 20*ml* dung dịch NH_4OH (*t.k.p.t*) 25% và khuấy đến khi tan kết tủa. Khi nhìn trong ánh sáng truyền qua trên nền giấy trắng, dung dịch không được có màu chàm hay màu lam, và trên nền đen phải không đục hoặc có kết tủa. Muốn kiểm tra thì làm thí nghiệm trống.

Điều chế

1. Thành phẩm hạng *t.k.p.t* điều chế theo phương pháp sau:

Đổ vào bát sứ 20*ml* nước và 50*ml* HNO_3 (*t.k.h.h* t.l. riêng 1,4) thêm dần từng lượng nhỏ 38*g* Cd kim loại (*trong tủ hút*). Sau khi kết thúc phản ứng mạnh. Đun nóng dung dịch ở 70–80° cho đến khi $Fe(OH)_3$ và các tạp chất không đông tụ. Lọc và cô dung dịch cho đến khi lấy một mẫu vào ống thử, dung dịch sẽ kết tinh khi làm nguội ống thử bằng nước. Để nguội, tách những tinh thể đã lắng xuống, rửa với 5*ml* nước sấy khô ở nhiệt độ phòng.

Kết quả thu được 90–100*g* (85–95%).

2. Cách tinh chế cadimi nitrat có hiệu quả để tách các tạp chất. Ni, Co. Cu và Mn là đem kết tinh lại nó.

Lọc dung dịch chứa 700*g* muối thương mại trong 550*ml* nước cất hai lần để tách các tạp chất cơ học, cô bay hơi đến khi còn một nửa thể tích (khi đó t.l. riêng của dung dịch bằng 1,84), rồi làm lạnh. Lọc hút các tinh thể trên phễu Busne, rồi kết tinh lại hai lần nữa.

Trong sản phẩm thu được không thấp tạp chất Mn và Cu. Có thể hạ thấp hàm lượng Ni, ví dụ từ 4.10^{-4} đến 7.10^{-5}%, còn hàm lượng coban từ 2.10^{-5} đến 5.10^{-6}%.

CADIMI OXYT

Cadmium oxydatum *Cadmium oxide* *Cadmium oxyd*

CdO **TLPT** 128,41

Tính chất

CdO là chất bột màu hung, không nóng chảy; t.l. riêng 8,15 hoặc là những vi tinh thể hệ lập phương. Ngoài không khí, nó bạc dần vì hút CO_2 chuyển thành $CdCO_3$. Ở gần 900°, nó phân hủy, ở 1813° thăng hoa không hủy. Ngay ở 300° nó đã bị hydro khử.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BHC 3150–55, thành phẩm *t.k.p.t* phải có ít nhất 99% CdO, thành phẩm *t.k* ít nhất 98,5%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép CdO các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong axit clohydric	0,01	0,02
Clorua (Cl)	0,01	0,025
Sunfat (SO_4)	0,01	0,02
Chất không kết tủa với H_2S	0,4	0,8
Kẽm (Zn)	0,005	0,01
Sắt (Fe)	0,005	0,02

Điều chế

Các phương pháp sau đây cho phép điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t*.

1. Lấy dung dịch $Cd(NO_3)_2$ (*t.k*) 5%, thêm một ít NH_4OH (*t.k.p.t*) và kết tủa với $(NH_4)_2CO_3$ (*t.k*) lấy dư. Rửa gạn năm lần kết tủa $CdCO_3$ với nhiều nước, lọc qua giấy lọc trơn, rửa kỹ và sấy khô trên giấy lọc. Lấy $CdCO_3$ đã khô ra khỏi giấy lọc (vứt phần bột dính vào giấy lọc để tránh dây sợi giấy vào kết tủa)

nghiền nhỏ và nung trong chén platin để trong lò điện ở 500–600° cho đến khi trọng lượng không thay đổi.

2. Sấy khô $Cd(NO_3)_2.4H_2O$ lúc đầu trên bếp cách thủy, sau đó trên bếp cách cát, nâng dần nhiệt độ đến khi các nitơ oxyt không bay lên nữa. Lấy bã nghiền nhỏ và nung ở 500–600°.

CADIMI SUNFAT

Cadmium sulfuricum *Cadmium sulfate* *Cadmium sulfat*

$CdSO_4 . 8/3\ H_2O$ TLPT 256,52

Tính chất

$CdSO_4 . 8/3\ H_2O$ là những tinh thể đơn tà, lớn, không màu, t.l. riêng 3,1, dễ tan trong nước (bảng 102) và không tan trong rượu. Ở 100° nó chỉ mất một phân tử nước kết tinh, còn các phân tử còn lại sẽ mất khi nung nhẹ. T.l. riêng của muối khan 4,7 T chảy 1000°.

Bảng 102 – *Độ tan $CdSO_4$ trong nước*

t°C	$CdSO_4$ %	t°C	$CdSO_4$ %	t°C	$CdSO_4$ %
0	43,0	40	44,0	85	39,6
15	43,2	60	45,0	100	37,7
20	43,4	74	46,[illegible]	112	37,0

Bảng 103 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $CdSO_4$*

$CdSO_4$ %	d_4^{18}	$CdSO_4$ %	d_4^{18}	$CdSO_4$ %	d_4^{18}
2	1,0182	12	1,1250	25	1,2940
4	1,0383	14	1,1485	30	1,3714
6	1,0590	16	1,1729	35	1,4551
8	1,0803	18	1,1982	40	1,5470
10	1,1023	20	1,2243		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $CdSO_4 . 8/3\ H_2O$ các hạng (Theo TCQG 4456–48) (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,003	0,005	0,01
Kim loại kiềm và thổ (dạng sunfat)	0,05	0,1	0,2
Kẽm (Zn)	0,005	0,01	0,02
Nhôm (Al)	0,02	0,05	0,1
Clorua (Cl)	0,002	0,005	0,01
Chì (Pb)	0,01	0,02	0,05
Đồng (Cu)	0,002	0,005	0,01
Sắt (Fe)	0,0002	0,0005	0,002
Tali (Tl)	0,005	0,01	0,02
Asen (As)	0,00005	0,0001	0,0002
Nitơ tổng số (tính ra N)	0,002	0,004	0,006

Điều chế

Thành phẩm hạng *t.k.p.t* có thể điều chế theo hai phương pháp đầu.

1. Lấy dung dịch 8*ml* H_2SO_4 (*t.k.h.h*, t.l. riêng 1,84) trong 50*ml* nước, thêm 15*g* cadimi hạt và thêm từng giọt 3*ml* HNO_3 (*t.k.* t.l. riêng 1,4). Đun nóng hỗn hợp ở 70° đến khi kim loại không tan nữa. Dung dịch phải có phản ứng trung hòa đối với congo đỏ, phải còn lại một phần cadimi không tan.

Cho thêm vào dung dịch 0,5–1*g* $CdCO_3$ để kết tủa tạp chất Fe^{3+}, đun nóng trong 5–10*ph* và lọc. Thêm vào nước lọc một ít H_2SO_4 đến hơi axit, chưng khô trong tủ hút, về sau trộn. Nghiền nhỏ tinh thể khô trong cối và nung nóng để loại hết hơi HNO_3. đê nguội, trộn và cứ 100*g* sản phẩm thì cho thêm 23*ml* nước và 3,5*ml* rượu. Cẩn thận khuấy lên. Tách những tinh thể $CdSO_4$. 8/3 H_2O, rửa rượu và sấy khô trong tối.

Hiệu suất 21*g* (gần 60%).

2. Lấy dung dịch 100*g* $CdSO_4.5H_2O$ trong 300*ml* nước nóng, buộc một tấm cadimi kim loại nặng 60*g* vào sợi dây đồng, thả vào dung dịch, để yên gần hai ngày ở 80–90° cho đến khi mất hẳn màu lam.

Thỉnh thoảng khuấy dung dịch, tách kết tủa đọng bám xung quanh tấm cadimi và cho thêm nước bù lượng đã bay hơi. Để yên dung dịch trong ba ngày nữa. Khi dung dịch có màu nâu rõ rệt (vì tạp chất Fe^{3+}), lọc, cho thêm vào nước lọc 1*ml* H_2O_2 30% và đun nóng đến khi $Fe(OH)_3$ lắng xuống. Thêm vào hỗn hợp 1g than hoạt tính và sau vài phút đem lọc. Đun nóng dung dịch đến 80–90° với cadimi kim loại và lại lọc. Chưng nước lọc đến đặc, về cuối khuấy. Để nguội, tách tinh thể và rửa với 1–2*ml* nước.

Hiệu suất 60–65*g*.

3. Có thể tinh chế $CdSO_4$ một cách rất có hiệu quả và giảm lượng Fe, Cu, Co và Ni xuống ~ $10^{-5}\%-10^{-6}\%$ bằng cách cho hai chất tạo phức tác dụng với nhau, rồi tiếp đó cho hấp phụ các phức chất trên than hoạt tính

Thêm NH_4OH vào dung dịch chứa 100*g* thành phẩm đã được tinh chế trong 600*ml* nước cho đến khi bắt đầu kết tủa $Cd(OH)_2$, sau đó khuấy đều và rót dung dịch dimetylglioxim 1% và cho đến khi kết tủa hết niken dimetylglioximat màu hồng. Sau 30*g* thêm natri dietyldithiocacbamat (15–20*g* đối với mỗi gam tạp chất) dưới dạng dung dịch nước 3%.

Sau 15–20*ph* thêm 10*g* than hoạt tính nhãn hiệu A(kiềm), khuấy đều và lọc. Rót NH_4OH vào nước lọc đến phản ứng kiềm yếu, thêm ~ 0,2*g* amoni pesunfat $(NH_4)_2S_2O_8$ và đun sôi đến khi phân hủy hoàn toàn muối đó. Tiếp đó đem cô dung dịch và tách các tinh thể thành phẩm như ở điểm 2.

CANXI AXETAT

Calcium acecitum *Calcium acetate* *Calcium acetat*

$Ca(CH_3COO)_2.H_2O$ TLPT 176,20

Tính chất

$Ca(CH_3COO)_2.H_2O$ là bột tinh thể trắng phảng phất mùi axit axetic. Dễ tan trong nước. Khi đun nóng phân hủy thành canxi cacbonat và axeton:



$$Ca(CH_3COO)_2 = CaCO_3 + (CH_3)_2CO$$

Bảng 104 – *Độ tan $Ca(CH_3COO)_2$ trong nước*

t°C	$Ca(CH_3COO)_2$ %	t°C	$Ca(CH_3COO)_2$ %	t°C	$Ca(CH_3COO)_2$ %
0	37,40	40	33,22	80	33,50
10	35,89	50	32,82	90	31,05
20	34,73	50	32,70	100	29,65
30	33,82	70	32,98		

Bảng 105 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $Ca(CH_3COO)_2$*

$Ca(CH_3COO)_2$ %	d_4^{18}	$Ca(CH_3COO)_2$ %	d_4^{18}	$Ca(CH_3COO)_2$ %	d_4^{18}
1	1,0043	8	1,0447	16	1,0912
2	1,0100	10	1,0563	17	1,1029
4	1,0215	12	1,0679	20	1,1146
6	1,0331	14	1,0795	22	1,1263

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 8159–51, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 98% $Ca(CH_3COO)_2.H_2O$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Ca(CH_3COO)_2.H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,003	0,005
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01
Sắt (Fe)	0,001	0,002
Magie (Mg)	0,002	0,003
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001	0,002

Ngoài ra, phải kiểm tra các chất có mặt trong thành phẩm khử được $KMnO_4$.

Lọc dung dịch chứa 1g thành phẩm trong 6*ml* nước qua phễu thủy tinh đáy xốp, rửa kết tủa với 4*ml* nước nóng. Thêm vào

nước lọc 2*ml* H_2SO_4 (trọng lượng riêng 1,84) và 0,5*ml* $KMnO_4$ 0,1N. Màu hồng không được biến mất trong vòng 5*ph*.

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng "*t.k*" người ta thêm $CaCO_3$ (*tinh khiết*)(*) vào 210*ml* CH_3COOH (*tinh khiết*) 20% đến khi ngừng giải phóng CO_2. Thêm một ít $CaCO_3$ nữa, đun đến 80°, để yên từ hai đến ba giờ và lọc. Axit hóa nước lọc bằng CH_3COOH (*tinh khiết*) 80% đến phản ứng axit yếu với quỳ (để tránh tạo ra muối bazơ) và làm bay hơi tới thể cháo đặc sệt. Thỉnh thoảng thêm CH_3COOH 80%, tất cả là 1–2*m*. Lọc các tinh thể thoát ra và sấy khô ở 60–70°. Lượng thu được 40g (53% theo CH_3COOH).

CANXI CACBONAT

Calcium carbonicum *Calcium carbonate* *Calcium carbonat*

$CaCO_3$ TLPT 100,09

Tính chất

$CaCO_3$ là chất bột tinh thể trắng, trọng lượng riêng 2,71, tan trong các axit; tan rất ít trong nước. *TT* = $0,87.10^{-8}$ ở 25°.

Nước bão hòa CO_2 hòa tan những lượng đáng kể $CaCO_3$ do tạo ra hydrocacbonat (0,156% ở 0°).

Khi đun nóng tới 420° bắt đầu phân ly ra CaO và CO_2; áp suất CO_2 đạt tới 1*at*. Ở 894,4 ± 0,3°. T chảy 1339° ở 1025*at*.

Bảng 106 – *Độ tan $CaCO_3$ trong nước*

t°C	$CaCO_3$
25	0,001445
50	0,001515
75	0,001816

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $CaCO_3$ (Theo TCQG 4530–48) là (%):

(*) Cũng có thể dùng $Ca(OH)_2$ thay cho $CaCO_3$

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong axit clohydric	0,01	0,03
Clorua (Cl)	0,002	0,01
Sunfat (SO_4)	0,01	0,05
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,002	0,01
Sắt (Fe)	0,005	0,01
Kim loại kiềm (dưới dạng sunfat)	0,05	–
Magiê và kim loại kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	–	0,1

Ngoài ra, phải tiến hành kiểm tra độ kiềm trong thành phẩm *t.k.p.t* như sau:

Lấy 3 ± 0,01 thành phẩm vào bình cầu có nút nhám. Rót 30*ml* nước nóng vào, lắc 10*ph* để nguội và lọc nhanh. Thêm hai giọt dung dịch phenolphthalein vào 20*ml* nước lọc.

Màu hồng hiện ra phải biến mất khi nhỏ một giọt HCl 0,1*N*.

Điều chế

1. Để thu được thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta pha dung dịch: 100*g* $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ (*t.k.p.t*) trong 200*ml* nước và 47*g* $(NH_4)_2CO_3$ (*tinh khiết*) trong 200*ml* nước. Thêm 10*ml* dung dịch này vào dung dịch kia. Lọc các dung dịch khỏi kết tủa và vừa khuấy vừa rót từ từ với tốc độ như nhau cả hai nước lọc vào một cốc chứa 200*ml* nước. Để yên và thử xem kết tủa đã hoàn toàn chưa bằng cách thêm một ít $(NH_4)_2CO_3$ nữa, nếu cần. Lọc kết tủa $CaCO_3$ và rửa nó bằng một dòng nước cất từ từ đến khi tách hoàn toàn NO_3 (thử với diphenylamin), như vậy cần tới gần 1,5*l* nước. $CaCO_3$ sau khi rửa được sấy khô ở 110°. Thu được 36*g* thành phẩm (94%) có chứa 99,96% $CaCO_3$.

2. Khi điều chế $CaCO_3$ dùng cho các chất phát quang, người ta thêm một số giọt dung dịch $(NH_4)_2S$ vào các dung dịch $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ (*t.k.p.t*) và $(NH_4)_2CO_3$, và để yên từ một đến hai ngày đêm đến khi kết tủa hoàn toàn các sunfua. Sau khi lọc người ta bắt đầu với các dung dịch như đã mô tả ở cách 1 (cũng những tỷ lệ như vậy).

CANXI CLORUA

Calcium chloratum *Calcium chloride* *Calcium chlorid*

$CaCl_2$ TLPT 110,99

$CaCl_2.6H_2O$ TLPT 219,09

Tính chất

$CaCl_2.6H_2O$ là những tinh thể lăng trụ hình thoi không màu, trọng lượng riêng 1,68, có vị mặn đắng. T chảy 29,9°. Khi đun nóng mất $4H_2O$ và chuyển thành dihydrat $CaCl_2.2H_2O$ là một khối xốp trắng.

Khi nung đỏ, nó mất số nước còn lại, chuyển thành $CaCl_2$ khan rất háo nước, là khối tinh thể trắng, trọng lượng riêng 2,15, nóng chảy ở 772°. Do phân hủy một phần nên $CaCl_2$ đã nấu chảy luôn luôn chứa CaO, vì vậy có phản ứng kiềm.

Tan nhiều trong nước kèm theo nhiệt lượng thoát ra đáng kể; ít tan trong rượu và axeton hơn. Áp suất hơi nước trên $CaCl_2$ là 0,14–0,25*mmHg*; hơi ẩm còn lại không khí phủ trên $CaCl_2$ ở 25° không vượt quá 0,36*mg* H_2O trong 1*l*.

Bảng 107 – *Độ tan $CaCl_2$ trong nước*

t°C	$CaCl_2$ %	t°C	$CaCl_2$ %	t°C	$CaCl_2$ %
–55	29,9	40	53,5	100	61,4
–25	33,3	43,3	56,6	120	63,4
0	37,5	60	57,8	140	65,6
+10	39,4	70	58,6	170	71,8
20	42,7	80	59,5	175,5	74,8
29,8	50,1	90	60,4		

Bảng 108 – *Tỷ trọng các dung dịch nước của $CaCl_2$*

$CaCl_2$ %	d_4^{20}	$CaCl_2$ %	d_4^{20}	$CaCl_2$ %	d_4^{20}
1	1,0070	12	1,1015	24	1,2175
2	1,0148	14	1,1198	26	1,2382

4	1,0316	16	1,1386	28	1,2597
6	1,0486	18	1,1578	30	1,2618
8	1,0659	20	1,1775	35	1,3373
10	1,0835	22	1,1968	40	1,3957

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Hàm lượng $CaCl_2$ trong thành phẩm cỡ hạt nhỏ ít nhất là 74% (TCQG 4161–48); trong thành phẩm đã nấu chảy ít nhất là 93% (TCQG 4460–48); hàm lượng $CaCl_2.6H_2O$ trong thành phẩm kết tinh ít nhất là 95% (TCQG 4141–48).

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm canxi clorua (ứng với TCQG) là (%): (xem bảng trước.297).

Điều chế

1. Muốn điều chế dùng làm thuốc thử, người ta tinh thể canxi clorua kỹ thuật sau khi đã sơ bộ xác nhận trong đó không có các clorat (trộn 20*ml* axit clohydric, t.l. riêng 1,10, và 5*g* muối và nhúng giấy tinh bột iot vào hỗn hợp phải không hóa chàm mới được).

Hòa tan 3*kg* canxi clorua kỹ thuật trong 4,5–5*l* nước, thêm 30*ml* axit clohydric có trọn lượng riêng 1,19, 10–15*ml* dung dịch $BaCl_2.2H_2O$ 30%, khuấy; để yên và lấy riêng những phần dung dịch ra để kiểm tra hàm lượng:

a) SO_4^{2-} –thêm 20*ml* nước, 1*ml* axit clohydric có t.l. riêng 1,12 và 0,5*ml* dung dịch $BaCl_2$ 1*N* vào 5*ml* dung dịch – trong vòng 15*ph* phải không xuất hiện vẩn đục.

b) Ba^{2+} – lấy 5*ml* dung dịch, thêm 20*ml* nước và 5*ml* dung dịch bão hòa $CaSO_4$ – trong vòng 15*ph* phải không có vẩn đục.

Nếu phát hiện thấy có mặt SO_4^{2-} thì thêm một ít $BaCl_2$ (để kết tủa Ba^{2+} dư thì nhỏ từng giọt H_2SO_4 vào). Rồi thêm 50*ml* "sữa vôi" đến phản ứng kiềm rõ rệt với menophthalein và 3--4*g* than hoạt tính.

Tạp chất	Trong canxi clorua cỡ hạt nhỏ (TCQG 4161 – 48)		Trong canxi clorua nóng chảy (TCQG 4460-48)	Trong canxi clorua kết tinh TCQG (4141 - 48)		
	t.h.p.t	t.k		t.k.h.h	t.k.p.t	t.k
Chất không tan trong nước	—	—	—	0,002	0,005	0,01
Độ kiềm qui ra $Ca(OH)_2$	0,02	0,05	1	—	—	—
Sắt (Fe)	0,002	0,005	—	0,0001	0,0002	0,0005
Magiê và kim loại kiềm (dưới dạng sunfat)	0,3	0,5	0,5	0,1	0,2	0,5
Sunfat (SO_4)	—	—	—	0,002	0,005	0,01
Bari (Ba)	—	—	—	0,002	0,005	0,01
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	—	—	—	0,0002	0,0005	0,001
Độ axit (qui ra HCl)	—	—	—	0,004	0,004	0,008

Khuấy đều, để yên hai giờ và lại kiểm tra phản ứng của dung dịch (trong trường hợp cần thiết thêm một ít $Ca(OH)_2$ nữa).

Để hỗn hợp một ngày đêm, rồi lọc và trung hòa nước lọc bằng axit clohydric (*tinh khiết*) cho đến khi nó biến màu metyl đỏ thành màu hồng, còn metyl da cam thành màu vàng. Pha loãng thành bằng loãng nước đến t.l. riêng 1,226 và điều chế dung dịch 50% thỏa mãn nhiều yêu cầu của dược điển.

Để điều chế $CaCl_2.6H_2O$ kết tinh, người ta thêm 1g than hoạt tính vào 400*ml* dung dịch 50% $CaCl_2$, đun đến 90–100°, làm bay hơi đến t.l. riêng 1,37, lọc và để hai ngày đêm. Lọc lấy các tinh thể và đặt trong bình cầu nút chất, hiệu suất 45–47%.

2. Để điều chế thành phẩm cỡ hạt nhỏ, người ta làm bay hơi dung dịch 50% $CaCl_2$ (xem cách 1) trong lò nung ở 250–300°. Sau một giờ đập khối rắn ra và nung tiếp những cục lớn thu được trong từ một đến hai giờ nữa, cho tới khi đánh vỡ các cục ra mà nhìn thấy rõ các tinh thể óng ánh tại chỗ vỡ là được. Khi đó, đập vỡ các cục ra tới cỡ hạt mong muốn (5–10*mm*), sàng bỏ những hạt vụn và đóng thành phẩm vào bình cầu.

Sản phẩm dùng để nạp các bình hút ẩm ("loại nung kỹ thuật") được điều chế một cách tương tự, khi đun canxi clorua kỹ thuật ở 250–300°. Hiệu suất 75–78% theo trọng lượng.

3. Thành phẩm hạng "nấu chảy" được điều chế bằng cách nung chảy trong bát platin 200*g* canxi clorua cỡ hạt nho với 6–8*g* NH_4Cl (*tinh khiết*). Tiến hành chế hóa ở 800°, đổ muối nóng chảy vào các khuôn sắt.

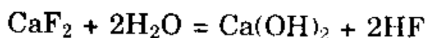
CANXI FLORUA

Calcium fluoratum *Calcium fluoride* *Calcium fluorid*

CaF_2 TLPT 78,08

Tính chất

CaF_2 là chất bột trắng, trong lượng riêng 3,18. Rất kém tan trong nước ($1,6.10^{-3}$; *TT* = $3,4 10^{-4}$ ở 18°). Độ tan tăng lên khi có mặt NH_4^+. Nó tan trong dung dịch các kim loại độ T chảy 1403°; T sôi 2500°. Tại nhiệt độ nung đỏ bị hơi nước phân hủy theo phương trình.



$$CaF_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2HF$$

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 7167–54, thành phẩm tinh khiết phải chứa ít nhất 98% CaF_2.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong CaF_2 hạng tinh khiết là (%):

Clorua (Cl)	0,02
Sunfat (SO_4)	0,15
Sắt (Fe)	0,025
Silic (Si)	0,04
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,01
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,02
Hao hụt trọng lượng khi sấy khô	0,6

Ngoài ra, phải tiến hành kiểm tra thành phẩm đảm bảo không có các cacbonat. Muốn vậy, người ta tẩm 2 ± 0,01*g* thành phẩm trong bát platin bằng 5*ml* axit axêtic 30% – phải không thoát ra các bóng khí CO_2.

Điều chế

Nhờ tất cả các phương pháp trình bày dưới đây, có thể điều chế được thành phẩm hạng *t.k.p.t.*

1. Rót vào bát sứ được đun trên nồi cách thủy 500*ml* dung dịch $Ca(NO_3)_2$ pha từ 500*g* $CaCl_2.4H_2O$ *t.k.p.t và* 750*ml* nước, và dung dịch chứa 160*g* NH_4F trong 400*ml* nước. Kiểm tra xem kết tủa hoàn toàn chưa (cho phép một lượng Ca^{2+} rất nhỏ) đun hỗn hợp trong 1,5 giờ ở 60–70°, để yên trong một ngày đêm, gạn bỏ dung dịch và rửa gạn kết tủa CaF_2 từ hai đến ba lần, mỗi lần lấy 1*l* nước. Lọc kết tủa, sấy khô ở 60–80° và nung 3 giờ ở 400–500°. Tán nhỏ khối rắn ra và lại rửa gạn bằng nước nóng (mười lần, mỗi lần 200*lm*) đến khi tách hết NO_3 và NO_2 (cách thử: nhỏ một giọt dung dịch chàm và 2*ml* H_2SO_4 trong lượng riêng 1,84 vào 2*ml* nước rửa – màu chàm phải không biến mất). Lọc lấy kết tủa, sấy ở 60° và nung 2 giờ ở 400–500°. Hiệu suất gần đạt tới định lượng.


2. $$CaCO_3 + 2HF = CaF_2 + CO_2 + H_2O$$

Trung hòa $CaCO_3$ (*t.k.p.t*) bằng axit clohydric 40% (*tinh khiết*) đến phản ứng axit theo congo. Tiến hành chế hóa trong các bình đựng bằng ebonit đặt trong tủ hút. Lọc lấy huyền phù CaF_2 tạo ra, rửa và nung, như đã chỉ trong cách 1.

CANXI HYDROXYT

Calcium Hydroxydatum	*Calcium hydroxide* *Slaked lime*	*Calcium hydroxyd* *Kalkhydrat* *Geloschter kalk*

$Ca(OH)_2$ TLPT 74,10

Tính chất

$Ca(OH)_2$ là một thứ bột trắng mịn, t.l. riêng 2.078, không mất nước kết tinh ở 100° và chỉ khan hóa tại 580°. Ngoài không khí nó hút CO_2 biến thành $CaCO_3$.

Tan khá ít trong nước ($TT = 3,1.10^{-5}$ ở 25°). $Ca(OH)_2$ huyền phù trong nước được gọi là sữa vôi. $Ca(OH)_2$ là một bazơ rất mạnh, phân ly theo hai nấc:


$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons CaOH^+ + OH^-$; $CaOH^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + OH^-$

Trong các dung dịch nước, quá trình đầu thực tế tiến hành hoàn toàn đối với sơ đồ thứ hai hằng số phân ly $K = 0,031$.

Dung dịch nước $Ca(OH)_2$ – "nước vôi", là một chất lỏng trong suốt, không màu mùi, có phản ứng kiềm, hấp thụ rất mạnh CO_2 từ không khí, đồng thời cho kết tủa trắng $CaCO_3$ thoát ra.

Khi đun nóng một ít bị vẩn đục do lắng xuống $Ca(OH)_2$ là một chất trong nước nóng tan ít hơn nước lạnh; khi để nguội dần dần biết mất.

Bảng 109 – *Độ tan $Ca(OH)_2$ trong nước*

t°C	CaO %	t°C	CaO %	t°C	CaO %
10	0,131	56	0,0844	66	0,0802
42	0,1018	60	0,0855	70	0,0762
48	0,0957	61	0,0842	80	0,0673

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BHC N° 2660–51, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 97% $Ca(OH)_2$, thành phẩm *tinh khiết* chứa ít nhất 95,0%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Ca(OH)_2$ là (%):

Bảng 110 – *Tỷ trọng của sữa vôi*

g CaO trên 1*l* huyền phù	% CaO trong huyền phù	% $Ca(OU)_2$ trong huyền phù	d_{20}^{20}
10	0,99	1,31	1,0085
20	1,96	2,59	1,017
30	2,93	3,87	1,0245
40	3,88	5,13	1,0315
50	4,81	6,36	1,039
60	5,74	7,58	1,046
70	6,65	8,97	1,0535
80	7,54	9,96	1,0605

g CaO trên 1l huyền phù	% CaO trong huyền phù	% $Ca(OH)_2$ trong huyền phù	d_{20}^{20}
90	8,43	11,14	1,0675
100	9,30	12,29	1,075
110	10,16	13,43	1,0825
120	11,01	14,55	1,0895
130	11,86	15,67	1,0965
140	12,86	16,76	1,104
150	13,50	17,84	1,111
160	14,30	18,90	1,1185
170	15,10	19,95	1,1255
180	15,89	21,00	1,1325
190	16,67	22,03	1,140
200	17,43	23,03	1,1475
210	18,19	24,04	1,1545
220	18,94	25,03	1,1615
230	19,68	26,01	1,1685
240	20,41	26,96	1,176
250	21,12	27,91	1,1835
260	21,48	28,86	1,1905
270	22,55	29,80	1,1975
280	23,14	30,71	1,205
290	23,92	31,61	1,2125
300	24,60	32,51	1,2195

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Canxi cacbonat ($CaCO_3$)	1,5	3,0
Chất không tan trong axit clohydric	0,01	0,025
Clorua (Cl)	0,005	0,02
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,05	0,1
Sắt (Fe)	0,01	0,025
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01

Điều chế

1. Hòa tan 250*g* $CaCl_2.6H_2O$ (*tinh khiết*, xem cach điều chế) và 250*ml* nước, đun đến 80° và đem chế hóa với một dung dịch đã lọc chứa 120*g* NaOH (*tinh khiết*) trong 250*ml* nước. Nhanh chóng chuyển thể cháo nóng vào một phễu lớn để lọc và rửa đến khi hết ion Cl^- trong các nước rửa (không còn vẩn đục khi thêm $AgNO_3$ vào nước lọc đã axit hóa bằng HNO_3). Đầu tiên rửa với nước chứa 0,1% NaOH(*) rồi với nước tinh khiết. Kết tủa thu được sau khi rửa và sấy ở 80–100° khá tinh khiết đối với đa số các trường hợp. Thu được gần 60*g*.

2. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta lấy 10*g* CaO (*t.k.p.t*, xem cách điều chế) cho vào một bát sứ lớn đậy kín một nửa nắp; dùng buret nhỏ xuống 7*ml* nước – lúc đầu từng giọt, rồi sau khi đã qua giai đoạn phản ứng mạnh, thì nhanh (tất cả trong vòng 15*ph*). Đặt bát chứa $(CaOH)_2$ vào tủ sấy ở 105° trong một giờ, bên cạnh một cốc con đựng NaOH rắn, rồi để nguội trong bình hút ẩm, chuyển vào lọ và trát kín nút bằng parafin. Thu được 13,2*g* (gần 100%).

Điều chế nước vôi

Tưới bốn phần nước vào một phần CaO đã nung kỹ và sau khi các cục phân rã hết, thì khuấy bột mịn tạo ra với nước đến khi thu được một khối đồng thể. Sau một thời gian nào đó, chất phần lỏng trong suốt khỏi kết tủa càng hoàn toàn càng tốt. Lại khuấy kết tủa với 50 phần nước đến khi tạo ra khối đồng thể, chuyển vào lọ, đậy kín, để yên đến khi dung dịch trong hoàn toàn, sau đó chắt dung dịch khỏi kết tủa.

1. Để điều chế kết tủa $Ca(OH)_2$ dễ lọc có thể áp dụng phương pháp kết tủa đặc biệt.

Cho chậm và đồng thời từ hai phễu nhỏ giọt vào một chiếc cốc cỡ 2*l* hai dung dịch nóng (70–80°), chứa 530*g*, $Ca(NO_3)_2.4H_2O$

(*) NaCl có trong dung dịch làm cho độ tan của $Ca(OH)_2$ tăng lên đáng kể, còn việc thêm NaOH thì ngược lại, sẽ ngăn cản sự hoà tan.

trong 220ml nước và 180g NaOH trong 570ml nước. Tốc độ nhỏ hai dung dịch xuống phải như nhau, thời gian hết khoảng 10–20ph. Các lượng thuốc thử nêu trên tương ứng với tỷ lệ đương lượng: cho phép dư một ít NaOH, chứ không được dư $Ca(NO_3)_2$.

Lọc hút khối nhão $Ca(OH)_2$ trên phễu Busne và rửa như ở điểm 1.

CANXI NITRAT

Calcium nitricum *Calcium nitrate* *Calcium nitrat*

$Ca(NO_3)_2.4H_2O$ TLPT 236,16

Tính chất

$Ca(NO_3)_2.4H_2O$ là những tinh thể lăng trụ, trong suốt, t.l. riêng 1,82 chảy rữa ngoài không khí. T chảy 42,5°. Muối khan là một khối màu trắng, t.l. riêng 2,4, khi nung nóng nó biến thành CaO, T chảy 561°.

Bảng 111 – *Độ tan $Ca(NO_3)_2$ trong nước*

t°C	$Ca(NO_3)_2$ %
0	48,2
18	54,8
42,7	69,5
51,1	75,2
151	78,4

Bảng 112 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $Ca(NO_3)_2$*

$Ca(NO_3)_2$ %	d_4^{18}	$Ca(NO_3)_2$ %	d_4^{18}
2	1,0137	18	1,455
4	1,0291	20	1,636
6	1,0448	25	1,211
8	1,0608	30	1,259
10	1,0771	35	1,311
12	1,0937	40	1,366
14	1,1106	45	1,423
16	1,1279		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4142–48, thành phẩm tất cả trong hạng phải có ít nhất 90% $Ca(NO_3)_2.4H_2O$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,002	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,002	0,005	0,01
Sunfat (SO_4)	0,01	0,02	0,03
Sắt (Fe)	0,0001	0,0002	0,0005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0002	0,0005	0,001
Kim loại kiềm và magiê (dạng sunfat)	0,05	0,2	0,4

Ngoài ra, còn cần phải thử độ axit của thành phẩm. Hòa tan 4 ± 0,01*g* thành phẩm vào 10*ml* nước, nhỏ thêm một giọt dung dịch metyl da cam 0,1%. Màu hồng phải biến đổi khi thêm một dung dịch natri cacbonat 1*N*.

Điều chế

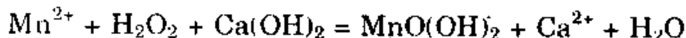
Thành phẩm hạng *t.k* có thể điều chế theo hai phương pháp:

1. Đổ dung dịch 220*g* NH_4NO_3 (*t.k*) trong 400*ml* nước vào bát sứ, để trong tủ hút, thêm từng lượng nhỏ 8–10*g* bột $Ca(OH)_2$, điều chế bằng cách tôi 63*g* CaO kỹ thuật (tính 100%) với 70*ml* nước nóng. Đun cách thủy, thỉnh thoảng khuấy và cho thêm nước để bù lượng nước bốc hơi, đun cho đến khi ngửi thấy thoáng mùi NH_3. lọc hỗn hợp rửa kết tủa với nước, cho thêm vào nước lọc từng giọt HNO_3 (*t.k*, t.l. riêng 1,4) đến phản ứng hơi axit đối với quỳ. Đun nóng 40–50° và lọc.

Cô nước lọc đến khi còn lại 400*ml*, lọc nóng dung dịch khỏi kết tủa $CaSO_4$ và tiếp tục cô dung dịch đến khi còn lại 350*ml*. Cho thêm tinh thể mầm $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ và để nguội đến người phòng. Lọc hút tinh thể và không cần sấy khô, cho vào bình có nút nhám. Thu được 140*g* (52%).

Nếu sử dụng dung dịch nước cái có thể tăng hiệu suất đến 90%.

2. Cho phấn kỹ thuật từng ít một (phấn không chứa nhiều lượng SO_4^{2-}) vào dung dịch chứa 100*ml* HNO_3 (*t.k*, t.l. riêng 1,5) vào 30*ml* nước, cho đến khi nào không còn CO_2 thoát ra thì thôi. Sau đó, cho thêm $Ca(OH)_2$ (*tinh khiết*) lấy thừa và kết tủa mangan bằng cách cho từng giọt dung dịch 30% H_2O_2 đến kết tủa hoàn toàn.



$$Mn^{2+} + H_2O_2 + Ca(OH)_2 = MnO(OH)_2 + Ca^{2+} + H_2O$$

Lọc dung dịch, nước lọc đem đun sôi và để nguội đến 60°, đổ thêm vào nước dihydro sunfua để kết tủa hoàn toàn những kim loại nặng, lọc qua giấy lọc, cô đến t.l. riêng 1,5, dùng HNO_3 (*t.k.h.h*) để axit hóa rồi lại lọc một lần nữa và để nguội. Đem lọc hút tinh thể vừa tách ra, thu được 40*g*.

3. Điều chế muối khan bằng cách nung hydrat $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ ở nhiệt độ 170°.

CANXI OXYT

(vôi sống)

Calcium oxydatum	*Calcium oxyde.Lime*	*Calciumoxyd*
Calcaria usta	*Unslaked lime* *Quicklime*	*Kalk. Aczikealk* *Gebrannte Kalk*

CaO TLPT 56,08

Tính chất

CaO là một chất bột trắng hoặc những khối nhỏ trong suốt, t.l. riêng 3,2–3,4 (những khối đó ít bị nước và CO_2 tác dụng hơn). T chảy 257°, T sôi 2850°. Ngoài không khí, hút hơi ẩm và CO_2, chuyển thành $Ca(OH)_2$ và sau nữa thành $CaCO_3$ kèm theo sự tăng thể tích đáng kể.

Do CaO có khả năng hút hơi ẩm mạnh nên thành phẩm đó được dùng để làm khô các khí. Không khí ẩm giữ một thời gian nào đó trên CaO, chỉ còn chứa 0,2*mg* H_2O trong 1*l*. Về độ tan của CaO trong nước, (xem phần *Canxi hydroxyt*).

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT 2662–51, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 97,5% CaO, thành phẩm *tinh khiết* không kém 96,0%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm CaO là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Canxi cacbonat ($CaCO_3$)	1,0	3,0
Chất không tan trong axit clohydric	0,015	0,03
Clorua (Cl)	0,005	0,015
Sắt (Fe)	0,015	0,03
Sunfat (SO_4)	0,01	0,05
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,05	0,1

Điều chế

Nung những miếng đá vôi tinh khiết hay $CaCO_3$ (*t.k.p.t*) ở 970–1050° trong vòng 2–3 giờ. Đá vôi miền Uran thuộc các vỉa Pôlepxki, Kôenghinxki hoặc Prôkhôrôvô–alandinxki cho thành phẩm hạng *t.k.p.t*.

CANXI SUNFAT

Calcium sulfuricum *Calcium sulcium* *Calcium sulfat*
Gypsum *Gips*

$CaSO_4$	TLPT	136,15
$CaSO_4.1/2H_2O$	TLPT	145,15
$CaSO_4.2H_2O$	TLPT	172,18

Tính chất

$CaSO_4.2H_2O$ kết tủa là những tinh thể vi mô hình kim, t.l. riêng 2,32. tan trong nước khá ít (*TT* = $6,1.10^{-5}$ ở 10°). Tại 128° xảy ra việc chuyển $CaSO_4.2H_2O$ thành $CaSO_4.1/2H_2O$. Semihydrat (nửa hydrat, "thạch cao nướng" $CaSO_4.1/2H_2O$ là một chất bột trắng có t.l. riêng 2,6–2,75; khi trộn với một ít nước thành thể cháo lỏng sẽ nhanh chóng đông cứng, chuyển thành hydrat.

$CaSO_4$ khan hóa ở 900–1000° là một chất bột trắng kho có t.l. riêng 2,97, hút hơi ẩm cua không khí. Dựa vào tính chất đó, $CaSO_4$ được dùng làm chất làm khô. Không khí ẩm, sau khi qua ống chứa $CaSO_4$ chỉ còn giữ lại 0,005*mg* H_2O trong 1*l*. T chảy 1450°.

Bảng 113 – *Độ tan $CaSO_4$ trong nước*

t°C	$CaSO_4$ %	t°C	$CaSO_4$ %	t°C	$CaSO_4$ %
0	0,176	30	0,209	100	0,155
10	0,193	40	0,211	151	0,040
18	0,202	55	0,208	180	0,027
25	0,208	60	0,200	200	0,016

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $CaSO_4.2H_2O$ (theo TCQG 3210–46) là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,025	0,05
Clorua (Cl)	0,005	0,01
Amon (NH_4)	0,01	0,03
Magiê và các kim loại kiềm (dưới dạng các sunfat)	0,2	0,5
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001	0,002
Sắt (Fe)	0,0005	0,001

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng *tinh khiết*, người ta thêm dung dịch 50*g* $CaCl_2$ (*tinh khiết*) trong 200*ml* nước vào dung dịch nóng đã lọc chứa 20*g* $(NH_4)_2SO_4$ (*tinh khiết*) trong 250*ml* nước và thử xem đã kết tủa hoàn toàn chưa (phải không tạo ra kết tủa, khi thêm $CaCl_2$ vào dung dịch đã lọc). Để yên kết tủa, rửa gạn từ năm đến sáu lần bằng nước, lọc lấy kết tủa $CaSO_4.2H_2O$ và rửa đến khi tách hoàn toàn NH_4 (thử bằng thuốc thử Netle). Sấy khô thành phẩm trên giấy da (cừu) ở 60–70°. Thu được 20–22*g* (8—85%).

Muốn thu được $CaSO_4$ khan thì đun dihydrat $CaSO_4.2H_2O$ ở trên 500° đến trọng lượng không đổi.

$CaSO_4.0,5H_2O$ được điều chế bằng cách đốt nóng $CaSO_4.2H_2O$ ở 150–170°.

CANXI SUNFUA

Calcium sulfuratum *Calcium sulfide* *Calcium sulfid*

CaS TPLT 72,15

Tính chất

CaS là một khối đục trắng, hơi vàng, t.l. riêng 2,25 không có mùi. Tan trong nước (0,2%). Khi trộn với những lượng nhỏ nước, hydrosunfua $Ca(SH)_2$ sẽ chuyển vào dung dịch, đồng thời còn lại $Ca(OH)_2$ không tan:



$$2CaS + H_2O = Ca(SH)_2 + Ca(OH)_2$$

Bị phân hủy khi tác dụng với hơi ẩm và CO_2 tạo ra các polysunfua của canxi (CaS_x và H_2S).

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTTTU 1061–54, thành phẩm *tinh khiết* phải là bột trắng hoặc là những cục nhỏ có sắc xám hoặc hơi vàng (sắc xám hơi đỏ hoặc xám hơi xanh lục cũng được). Hàm lượng CaS trong thời gian sản xuất thành phẩm ở nhà máy là 60–67%, qua hai tháng phải ít nhất là 45%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong CaS hạng tinh khiết là (%):

Chất bị iot oxy hóa (qui ra CaS_2O_3) trong thời gian thành phẩm

Mới sản xuất ra	5,5
Sau hai tháng	8,5
Asen (As)	0,00015

Điều chế



1. $$CaSO_4 + 4CO = CaS + 4CO_2$$

Lấy $CaSO_4.2H_2O$ (*t.k.p.t*) đã nghiền trong cối bỏ vào những thuyền sứ nhỏ, rải thành lớp dày ít nhất lá 10*mm*, đặc vào lò

ống và đun từ từ tới 800°. Giữ hỗn hợp tại nhiệt độ đó trong 2,5–3 giờ, để nguội tới 200°, rồi đẩy không khí ra khỏi lò bằng một dòng khí lò ga rồi đun tiếp 2,5–3 giờ tại 1000–1050°.

Để nguội đến 600°, ngừng cho khí vào lò và đưa nhanh sản phẩm vào bình hút ẩm chứa $CaCl_2$. thành phẩm thu được chứa gần 60% CaS và những lượng đáng kể CaO và $CaSO_4$.

2. Có thể điều chế canxi sunfua bằng cách chế hóa canxi cacbonat với hydrosunfua:



$$CaCO_3 + H_2S = CaS + H_2O\uparrow + CO_2\uparrow$$

Thí nghiệm cần tiến hành trong tủ hút. Thận trọng! Dễ cháy!

Nung nóng 50*g* $CaCO_3$ ở 900° khoảng 2 giờ trong dòng khí hỗn hợp H_2 và H_2S (1:1). Sau khi hơi nước không thoát ra nữa thì nung nóng thành phẩm thêm vào 30*ph* nữa trong dòng khí hydro, sau đó để nguội trong khí quyển hydro, rồi chuyển nhanh sang bình đậy thật kín.

Thành phẩm thu được thường ứng với thuốc thử hạng *t.k*.

CÁT THẠCH ANH

SiO_2

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BĐD 682–41, cát thạch anh *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99,8% SiO_2, còn *t.k* ít nhất 95,9%. Khi rây với cái rây có lỗ 0,2–0,5*mm*, thì cát *t.k.p.t* phải đi qua hết, còn cát *t.k*. thì phải đi qua hết các lỗ rây kích thước 0,5–1*mm*.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng cát thạch anh là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Clorua (Cl)	0,005	0,01
Chất không tan trong axit clohydric	0,05	0,1
Hao hụt trọng lượng	0,02	0,08

Điều chế

Muốn điều chế cát thạch anh hạng *t.k.p.t* người ta làm như sau: cho 1*kg* cát trắng thiên nhiên càng sạch càng tốt vào bát sứ, dung tích 3*l*, thêm 400*ml* cường thủy, trộn lẫn 40*ph*. Muốn đổ chất lỏng đi, thêm vào cát 400*ml* axit clohydric (t.l. riêng 1,19) và lại vừa khuấy hỗn hợp vừa đun nóng trong 40*ph*. Rửa với axit clohydric lần nữa (1 giờ), sau đó đầu tiên rửa cát với nước máy, với nước cất (mỗi lần 500–600*ml*). Rửa cho đến khi loại hết Cl^- (thử với $AgNO_3$). Lọc lấy cát qua vải lọc, sấy khô nhẹ, sau đó nung 1 giờ trong bát sứ ở 700–800°. Thu được khoảng 950*g* cát chứa 99,9% SiO_2.

CHÌ

Plunbum *Lead* *Blei*

Pb TLNT 207,21

A. Chì nguyên chất

Tính chất

Pb là một kim loại xám, pha màu chàm nhạt, có ánh kim, t.l. riêng 11,352–11,356 ở 23°. T chảy 327°, T sôi 1744°. Hơi chì tạo thành khi đun sôi rất độc.

Ngoài không khí ẩm chì mất vẻ sáng, vì bị phủ bằng một màng oxyt, màng này bảo vệ cho kim loại ở bên trong không bị oxy hóa. Chì ở trong nước có không khí CO_2 sẽ từ từ cho thoát ra những tinh thể óng ánh của muối cacbonat bazơ.

Khi nóng chảy, chì mất vẻ sáng và bị phủ bằng một màng màu xám, màng này nhanh chóng chuyển thành PbO màu vàng.

Chì xốp là một khối chất xốp có màu xám thẫm, dễ bị oxy hóa người không khí.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm *tinh khiết* (theo ĐKKT BHC 113–51) (%):

Bạc (ag)	0,001
Đồng (Cu)	0,02
Sắt (Fe)	0,001

Điều chế

1. Để điều chế chì loại thuốc thử, người ta kết tinh lại ba lần muối $Pb(NO_3)_2$ hoặc $Pb(CH_3COO)_2.3H_2O$ từ nước cất hai lần. Dung dịch muối thu được đem điện phân giống như khi điều chế thiếc. Điện thế là $8V$, cường độ dòng điện là $1,2A$. Trong khoảng 1 giờ, người ta thu được gần $5g$ chì.

2. Để điều chế chì hạt, người ta rót từng hạt chì kim loại nóng chảy vào nước từ độ cao $10cm$. Ở điều kiện đó, các hạt sẽ có dạng thích hợp ("hạt lúa mạch").

B. Chì xốp

Điều chế

Người ta cho một lớp bột nhão, sền sệt gồm $PbSO_4$ và nước dày khoảng 25 milimet lên một tấm kẽm, đậy bằng một tấm kẽm khác và nhúng tất cả vào trong dung dịch NaCl. Sau từ 9–10 ngày, $PbSO_4$ sẽ biến thành chì kim loại xốp.

CHÌ AXETAT

(Đường chì)

Plumbum aceticum	*Lead acetat. Diacetat*	*bleiacetat*
Sal saturni	*Salt of saturn. Sugar of lead*	*Bleizucker*

$Pb(CH_3COO)_2.3H_2O$ TLPT 379,35

Tính chất

$Pb(CH_3COO)_2.3H_2O$ là những tinh thể lớn, đơn tà, trong suốt, t.l. riêng 2,49, nhanh chóng lên hoa ngoài không khí và bị lớp $PbCO_3$ bao phủ. *Độc!* Thuốc chân không trên H_2SO_4 bị mất nước kết tinh ngay ở 40°. Ở 75° nóng chảy trong nước kết tinh, khi đun nóng tiếp tục thì chuyển thành chất bột trắng có T chảy là 280°. Dễ tan trong nước và trong glyxerin (17% ở 20°); không tan trong ete, khó tan trong rượu (3,4% ở 20°).

Bảng 114 – *Độ tan $Pb(CH_3COO)_2$ trong nước*

t°C	$Pb(CH_3COO)_2$ %	t°C	$Pb(CH_3COO)_2$ %
0	16,45	30	41,02
10	22,65	40	53,79
20	30,68	50	68,85
25	35,26		

Bảng 115 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $Pb(CH_3COO)_2$*

$Pb(CH_3COO)_2$ %	d_4^{18}	$Pb(CH_3COO)_2$ %	d_4^{18}	$Pb(CH_3COO)_2$ %	d_4^{18}
1	1,0061	12	1,0936	24	1,2063
2	1,0137	14	1,1109	26	1,2273
4	1,0290	16	1,1283	28	1,2489
6	1,0446	18	1,1473	30	1,2711
8	1,0605	20	1,1663	35	1,3304
10	1,0768	22	1,1860	40	1,3994

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 1027–51, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99% $Pb(CH_3COO)_2.3H_2O$, thành phẩm hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất 98%.

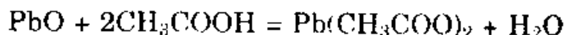
Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Pb(CH_3COO)_2.3H_2O$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,0005	0,002
Đồng (Cu)	0,0005	0,001
Sắt (Fe)	0,001	0,002
Kim loại kiềm và thổ (dưới dạng sunfat)	0,02	0,05

Điều chế

Có thể điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* theo hai phương pháp:

1. Hòa tan PbO trong CH_3COOH 50% nóng cho đến bão hòa.



$$PbO + 2CH_3COOH = Pb(CH_3COO)_2 + H_2O$$

Lọc dung dịch, thêm một ít CH_3COOH, cho bay hơi hết đến t.l. riêng 1,4 và để cho kết tinh. Tách muối vừa rơi xuống khỏi nước cái và ép cho khô giữa hai tờ giấy lọc.

2. Để tinh chế sản phẩm kỹ thuật ("đường chì") người ta hòa tan 100*g* muối vào 100*ml* CH_3COOH 1% khi nóng, lọc dung dịch nóng và để nguội nước lọc đến nhiệt độ phòng. Sau khi tách các tinh thể, đem cô nước cái đến còn một nửa thể tích rồi lại cho kết tinh.

Nếu nguyên liệu có chứa tạp chất sắt, thì đun sôi dung dịch với một ít PbO_2, sau đó thêm PbO, lại đun sôi, lọc kết tủa có chứa $Fe(OH)_3$ và sau khi axit hóa dung dịch bằng CH_3COOH làm bay hơi cho đến khi kết tinh.

3. Có thể điều chế thành phẩm có độ tinh khiết cao bằng cách tinh chế kết hợp, dựa trên sự cộng kết các tạp chất với PbS, hấp phụ các tạp chất trên than và kết tinh muối từ dung dịch khi có mặt các chất tạo phức.

Cho H_2S đi qua *(trong tủ hút)* dung dịch chứa 100*g* $Pb(CH_3COO)_2.3H_2O$ trong 200*ml* nước để kết tủa một lượng chì nào đó (~ 2*g*) dưới dạng PbS. Lọc kết tủa. Rót vào nước lọc một dung dịch chứa 0,1*g* "lumogallion IREA" (chất tạo phức đối với Co, Al và Cu, v.v...), để yên một giờ, sau đó cho thêm 0,5*g* than hoạt tính. Than đã được rửa trước bằng HCl loãng (1:3, *t.k.h.h*) để loại Fe^{3+}. Lọc hỗn hợp, cho vào nước lọc 0,5*g* Na.EDTA, thêm axit axetic đến pH 4,0, rồi cô đến thể tích 100–120*ml*. Làm lạnh, lọc hút các kết tủa trên phễu Busne, rửa qua bằng nước cất rồi sấy khô.

Trong thành phẩm đã tinh chế hàm lượng Fe, Ag, Al, Cu, Co, Sb, As, Ni, Bi mỗi thứ ít hơn 1.10^{-5}%.

CHÌ (II) CACBONAT

Plumbum carbonicum *Lead carbonate* *Blei cacbonat*

$PbCO_3$ TLPT 267,22

A. Chì cácbonat trung tính

Tính chất

$PbCO_3$ là chất bột trắng, t.l. riêng 6,4–6,6. khi đun sôi với nước nó mất dần CO_2, chuyển thành muối bazơ. Rất ít tan trong nước ($TT = 3,3.10^{-12}$ ở 18^o); tan trong các axit HNO_3 và CH_3COOH loãng, cũng như trong các dung dịch KOH và NaOH. Ở 300^o phân hủy hoàn toàn thành PbO và CO_2.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BHC 3177–52, trong lượng bã sau khi nung đối với các thành phẩm *t.k.p.t* và *tinh khiết* ít nhất phải là 83% và nhiều nhất phải là 84,5%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong axit nitric	0,02	0,05
Chất không tan trong axit axetic	0,02	0,05
Chất không bị dihydro sunfua kết tủa (dưới dạng sunfat)	0,1	0,4

Điều chế

Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta đi từ những thuốc thử cũng có độ tinh khiết như thế.

Rót dung dịch của muối chì trung tính nào đó [$Pb(NO_3)_2$, $Pb(CH_3COO)_2$] vào dung dịch Na_2CO_3 hoặc K_2CO_3 nguội và dư, rửa cẩn thận kết tủa vừa rơi xuống.

B. Chì cácbonat bazơ

Ứng gần đúng với công thức $2PbCO_3.Pb(OH)_2$

Tính chất

Chì cacbonat bazơ là chất bột nặng vô định hình màu trắng, không tan trong nước và trong rượu. Tan trong HNO_3 và CH_3COOH loãng và trong các dung dịch KOH và NaOH.

Chuyển thành PbO khi đun nóng đến nhiệt độ cao hơn 180°.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BHC 128–48, chì cacbonat bazơ phải chứa ít nhất 79% Pb.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm chì cacbonat bazơ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong CH_3COOH	0,02	0,05
Clorua (Cl)	0,005	0,01
Nitrat (NO_3)	0,007	0,014
Chất không bị dihydro sunfat kết tủa	0,2	0,5
Đồng (Cu)	0,005	0,01
Sắt (Fe)	0,005	0,01

Điều chế

Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta đi từ các thuốc thử có cùng mức độ tinh khiết như thế.

Thêm dần 28*g* $NaHCO_3$ rắn (hoặc dung dịch 8*g* Na_2CO_3 trong 8*ml* nước và 9–10*g* $NaHCO_3$) vào dung dịch chứa 50*g* $Pb(CH_3COO)_2.3H_2O$ hoặc 43,5*g* $Pb(NO_3)_2$ trong 250–300*ml* nước. Rửa kết tủa $PbCO_3$ vừa rơi xuống bằng nước. Đồng thời pha một dung dịch chì cacbonat bazơ bằng cách thêm 15*g* PbO đã nghiền nhỏ vào dung dịch chứa 25*g* $Pb(CH_3COO)_2.3H_2O$ trong 125–150*ml* nước. Thêm dung dịch vừa pha vào kết tủa vừa điều chế trên. Khuấy đều chất lỏng, để lắng muối bazơ, đem lọc muối bazơ này, rửa cẩn thận rồi đem ép.

CHÌ CLORUA

Plumbum chlortum *Lead chloride* *Blei chlorid*

$PbCl_2$ TLPT 278,12

Tính chất

$PbCl_2$ là những kim hy tấm tinh thể nhỏ hình thoi, óng ánh như tơ.

$PbCl_2$ đã nóng chảy khi để nguội sẽ đông cứng lại thành một khối màu trắng giống như sừng.

Trong nước, đặc biệt trong nước lạnh, tan rất ít ($TT = 1,1.10^{-4}$ ở 25^o).

Khi có HCl trong dung dịch khoảng 10% thì độ tan giảm đi, còn khi có HCl cao hơn 10% thì độ tăng lên; dung dịch $PbCl_2$ đã bão hòa trong axit clohydric đặc khi pha loãng một phần muối sẽ thoát ra dưới dạng rắn. Không tan trong rượu và ete.

Bảng 116 – *Độ tan $PbCl_2$ trong nước*

t°C	$PbCl_2$ %	t°C	$PbCl_2$ %
0	0,64	65	2,08
15	0,91	80	2,54
25	1,05	100	3,20
45	1,55		1,55

Bảng 117 – *Độ tan $PbCl_2$ trong axit clohydric*

Nồng độ HCl %	$PbCl_2$, %, ở nhiệt độ				
	0^0	20^0	40^0	55^0	86^0
0	0,74	1,06	1,45	1,73	2,36
5,3	0,237	0,291	0,43	0,61	1,10
9,1	0,118	0,138	0,31	0,52	1,07
15,25	0,234	0,458	0,67	0,893	1,65
18	0,45	0,583	0,94	0,143	1,92
23,95	1,064	1,233	1,60	1,935	2,76

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4210-48, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99,5% $PbCl_2$, thành phẩm hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất 98,0%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $PbCl_2$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,05	0,1
Sunfat (SO_4)	0,02	0,05
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,01	0,02
Kim loại kiềm và thổ (dưới dạng sunfat)	0,01	0,02
Sắt (Fe)	0,0005	0,002

Điều chế

Người ta điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* theo các phương pháp sau đây:

1. Pha lãong 25*ml* axit clohydric (*tinh khiết*, t.l. riêng 1,12) với 1800*l* nước, đun hỗn hợp đến sôi rồi hòa tan vào đó 15*g* $PbCO_3$ (*t.k.p.t*). Làm nguội dung dịch đến 0–5°, gạn chất lỏng đi, lọc hút những tinh thể $PbCl_2$, rửa với 5–10*ml* nước giá lạnh và sấy khô ở nhiệt độ dưới 40° (nếu không thì có thể bị thủy phân một phần tạo thành muối bazơ). Thu được 13*g* (85%).

2. Hòa tan 40*g* $Pb(CH_3COO)_2.3H_2O$ trong 80*ml* nước nóng, thêm 15*g* PbO (*t.k*) đun sôi cho đến khi tan hết rồi đem lọc. Thêm vào nước lọc 40*g* axit clohydric t.l. riêng 1,19, để lắng rồi gạn chất lỏng, giữ chất lỏng này và chế biến tiếp. Lọc hút tinh thể và rửa với 15*ml* nước.

Thêm vào chất lỏng vừa gạn ra ở trên 25*g* PbO, đun sôi cho đến khi tan hết, lọc và thêm vào nước 30*g* axit clohydric t.l. riêng 1,19. Lọc hút các tinh thể $PbCl_2$ vừa rơi xuống và rửa 10–15*ml* nước lạnh. Đem sấy các kết tủa thu được ở cả hai lần ở 25–35°. Thu được 75*g* (95%).

CHÌ CROMAT

Plumbum chromicum — *Lead chromate* — *Blei chromat*

Chrom yellow

$PbCrO_4$ TLPT 323,22

Tính chất

$PbCrO_4$ vừa kết tủa là chất bột màu vàng chanh tươi; $PbCrO_4$ tinh thể là những tinh thể đỏ, đẹp, trong suốt hoặc nâu thẫm, thuộc hệ đơn tà, t.l. riêng 6,12. Khi đun nóng, cromat chuyển thành màu đỏ, nhưng khi để nguội thì chuyển thành màu vàng. Nóng chảy ở 844°, khi để nguội đông cứng lại thành một khối màu nâu thẫm. Khi đun nóng mạnh hơn thì mất oxy.

Không tan trong nước ($TT = 1,77.10^{-14}$ ở 18-o), tan trong HNO_3 và $PbCrO_4$.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

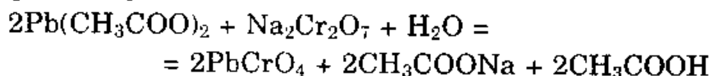
Theo TCQG 4524–48, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 98% $PbCrO_4$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $PbCrO_4$ *t.k.p.t* như sau (%):

Chất không tan trong nước	0,3
Cacbon tổng cộng (qui ra C)	0,006
Nitrat (NO_3)	0,002

Điều chế

1. Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta áp dụng phương pháp sau đây:



$$2Pb(CH_3COO)_2 + Na_2Cr_2O_7 + H_2O =$$
$$= 2PbCrO_4 + 2CH_3COONa + 2CH_3COOH$$

Hòa tan 75–80*g* $Pb(CH_3COO)_2.3H_2O$ (*tinh khiết*) trong 450*ml* nước. Rót dung dịch nóng, đã lọc sạch, chứa 35*g* $Na_2Cr_2O_7.2H_2O$ (*t.k*) trong 450*ml* nước vào dung dịch $Pb(CH_3COO)_2$ ở 35–40°. Khuấy đều, để lắng rồi lọc. Lọc hút kết tủa và rửa bằng nước cho đến cho đến khi nào làm bay hơi mẫu nước lọc trên kính đồng

hồ không thấy chất bã còn bay hơi nữa. Khi đó lọc hút thật mạnh các tinh thể $PbCrO_4$, sấy khô ở 100-110°, dùng chày để nghiền nhỏ những cục lớn rồi đóng thành phẩm vào lọ. Thu được 63–65*g* (95–97%).

2. Để điều chế thành phẩm hạng "*t.k.p.t* nóng chảy" người ta bỏ $PbCrO_4$ khô, điều chế theo phương pháp trên vào chén samôt, đậy nắp lại rồi nung nóng từ từ đến 850°. Khi đó $PbCrO_4$ nóng chảy và bắt đầu sôi. Cần phải cho khối nóng chảy sôi già 6–7*ph*, sau đó đổ chất nóng chảy lên chảo gang nhỏ hoặc trên tấm thép.

Sau khi nguội, tán muối đã đông cứng đó thành từng mảnh. Thu được 63*g* (97%). Rây thành phẩm dùng vào mục đích phân tích nguyên tố qua cái rây có các lỗ có đường kính 2,5 và 10*mm*.

CHÌ DIOXYT

("Chì peroxyt", chì (IV) oxyt)

Plumbum peroxydatum	*Lead peroxide*	*Bleidioxyd*
	Lead dioxide	*Bleiperoxyd*

PbO_2 TLPT 239,21

Tính chất

PbO_2 là chất bột lưỡng tính màu nâu thẫm, t.l. riêng 9,4, hoặc là chất bột tinh thể t.l. riêng 9,36. hầu như không tan trong nước và trong các axit loãng (trừ axit oxalic). Phân hủy thành minium (Pb_3O_4) và O_2 khi đun nóng ở nhiệt độ cao hơn 280°. Là chất oxy hóa mạnh. Hấp thụ SO_2, biến thành $PbSO_4$ màu trắng. Khi tương tác với H_2SO_4 đặc nóng cho oxy thoát ra, với axit clohydric cho clo thoát ra.

H_2S phá hủy được PbO_2 ẩm.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

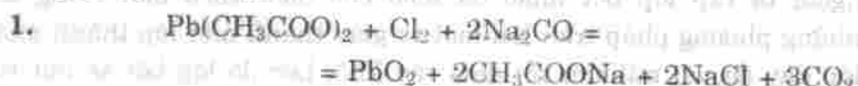
Theo TCQG 4216–48, thành phẩm (theo oxy hoạt động) phải chứa ít nhất 90% PbO_2.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm PbO_2 như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong axit	0,1	0,3
Clorua (Cl)	0,02	0,1
Sunfat (SO_4)	0,05	0,1
Mangan (Mn)	0,0003	0,0005
Kim loại nặng nhóm H_2S (trừ Pb, qui ra Cu)	0,01	0,03
Chất lỏng bị H_2S kết tủa	0,5	1,0
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,01	0,02
Cacbonat (CO_3)	0,03	0,06

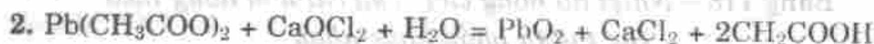
Điều chế

Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta áp dụng các phương pháp sau đây:



1. $$Pb(CH_3COO)_2 + Cl_2 + 2Na_2CO =$$
$$= PbO_2 + 2CH_3COONa + 2NaCl + 3CO_2$$

Thêm dung dịch đậm đặc chứa 30*g* Na_2CO_3 (*t.k.p.t*) vào dung dịch chứa 100*g* $Pb(CH_3COO)_2.3H_2O$ (*t.k.p.t*) vào dung dịch dòng khí clo thật mạnh đi qua cho đến khi nào hỗn hợp có màu nâu thẫm. Ống dẫn khí clo phải cắm đến tận đáy bình. Khi phản ứng xong, đun nóng hỗn hợp một giờ rưỡi trên nồi cách thủy rồi rót ra cốc. Sau khi để lắng, đem gạn, rồi đun nóng kết tủa với HNO_3 24–25% để đuổi tạp chất $PbCO_3$; cuối cùng rửa gạn kết tủa một vài lần, lọc hút rồi rửa bằng nước để đuổi Cl^- (mẫu nước rửa đã axit hóa bằng HNO_3 khi thêm $AgNO_3$ không được có vẩn đục). Hiệu suất 90–95%.



2. $Pb(CH_3COO)_2 + CaOCl_2 + H_2O = PbO_2 + CaCl_2 + 2CH_2COOH$

Theo một phương pháp khác, đầu tiên người ta pha dung dịch chất oxy hóa bằng cách trộn 750*g* vôi clorua với 2250*ml* nước. Dầm nhỏ những cục vôi để lắng xuống rồi lọc qua giấy lọc dày, rửa kết tủa với 500*ml* nước. Sau một vài giờ nên lọc lại dung dịch một lần nữa. Rót dung dịch vôi clorua trong sang bát sứ. Rồi vừa khuấy vừa rót dung dịch trong và nóng (50°) chứa 325*g* $Pb(CH_3COO)_2.3H_2O$ tinh khiết trong 500*ml* nước vào dung dịch

vôi clorua trong ở trên. Kết tủa màu vàng rơi xuống sẽ nhanh chóng biến thành màu nâu.

Đun nóng hỗn hợp ở 100–110°, sau 20–30*ph*, kiểm tra xem Pb^{2+} đã kết tủa hoàn toàn chưa; nếu còn Pb^{2+} chưa phản ứng thì thêm 250–500*ml* dung dịch vôi clorua nữa và tiếp tục đun sôi thêm hai giờ. Rửa gạn kết tủa PbO_2 bằng nước nóng (khuấy mạnh) để đuổi Cl^-, sau đó rót 500–750*ml* HNO_3 15% vào kết tủa, để lắng hai giờ rồi lại rửa từ hai đến ba lần bằng nước. Lọc kết tủa, rải bột nhão thu được đó lên tờ giấy da thành lớp dày 4–5*mm* rồi sấy khô ở 100°. Thu được gần 200g

3. Đối với thành phẩm "*bón thành từng viên theo Prec–lơ*", người ta ráp lớp bột nhão đã điều chế được theo một trong số những phương pháp trên lên một tờ giấy thành một lớp thành một lớp dày độ vài milimet rồi đem sấy khô. Lúc đó lớp bột sẽ nút ra thành những cục nhỏ như hạt, người ta đem rây để tách chúng ra khỏi những tạp chất của thành phẩm nằm dưới dạng bột.

CHÌ HỖN HỐNG

Lead amalgam *Bleiamalgam*

Tính chất

Ở nhiệt độ phòng chì hỗn hống có thể rắn hoặc lỏng tùy thuộc vào thành phần.

Bảng 118 – *Nhiệt độ nóng chảy của chì hỗn hống theo các thành phần khác nhau*

Hg %	t°C	Hg %	t°C	Hg %	t°C
2,5	318,5	35,1	204,0	67,6	120,2
6,1	305,2	39,8	189,5	74,4	110,5
10,7	288,0	49,1	162,5	82,7	101
16,2	267,5	53,8	149,5	86,0	96,75
21,4	323,0	62,7	129,5	89,4	90,75
				98,2	thấp hơn 23

Hỗn hống rắn là một khối hạt tinh thể, màu trắng và dòn, ngoài không khí bị phủ bởi một lớp váng có lẫn màu xanh lơ. Ngoài hợp kim xanh lơ P_b và Hg ra, trong hỗn hống còn có hợp chất Pb_2Hg.

Điều chế

1. Dùng axit clohydric đặc tưới vào 40*g* chì hạt, trộn đều trong khoảng 10*ph*, sau đó rửa bằng nước và sấy khô ít phút ở 100°. Sau khi rót 60*g* thủy ngân tinh khiết vào chì, đun nóng hỗn hợp và trộn đều khoảng 1*giờ* ở trong tủ hút rồi để nguội. Rửa hỗn hống bằng nước và làm khô bằng giấy lọc.

2. Trong trường hợp cần thiết nếu chỉ muốn làm hỗn hống chì ở trên bề mặt, thì đánh sạch màng oxyt trên một lá chì rồi sát thủy ngân trên bề mặt của nó.

CHÌ (II) HYDROXYT

Plumbum oxydatum Hydricum   *Lead hydroxide*   *Bleihydroxid*


$Pb(OH)_2$(*)   TLPT 241,23

Tính chất

$Pb(OH)_2$ là chất bột tinh thể nhỏ, màu trắng, có phản ứng kiềm yếu; ngoài không khí hấp thụ CO_2 chuyển thành muối cacbonat. Thực tế không tan trong nước ($TT = 3.10^{-16}$). Ở 100° không bị biến đổi, ở 130° bắt đầu mất nước và quá trình này kết thúc ở 145°.

$Pb(OH)_2$ phân ly như các bazơ, quá trình phân ly được đặc trưng bằng các hằng số nhiệt động: $K_1 = 9{,}6.10^{-4}$; $K_2 = 3{,}0.10^{-8}$ ở 25° có tính chất lưỡng tính và đối xử như axit yếu H_2PbO_2 với hằng số phân ly $K = 2{,}1.10^{-16}$ ở 25°.

(*) Thành phần chỉ ứng gần đúng với công thức này thôi.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTU 1073-54, thành phẩm hạng *tinh khiết* phải chứa 75–89% PbO.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Pb(OH)_2$ *tinh khiết* như sau (%):

Chất không tan trong axit axetic	0,01
Clorua (Cl)	0,002
Muối amoni (NH_4)	0,005
Sắt (Fe)	0,002
Cacbonat (CO_3)	0,4
Chất không bị H_2S kết tủa (dưới dạng sunfat)	0,05
Đồng (Cu)	0,001

Điều chế

Để điều chế thành phẩm dùng làm thuốc thử, người ta thêm 2–2,5*ml* NH_4OH (t.l. riêng 0,91) vào dung dịch nóng chứa 100*g* $Pb(NO_3)_2$ (*k. thuật*) trong 300*ml* nước, rồi đun sôi hỗn hợp cùng với kết tủa $Pb(OH)_2$ vừa lắng xuống khoảng vài phút. Khi đó, các tạp chất Fe sẽ kết tủa dưới dạng $Fe(OH)_3$, lọc kết tủa khỏi dung dịch, đun nóng dung dịch đến 65–70° rồi vừa khuấy mạnh vừa thêm 40*ml* NH_4OH (t.l. riêng 0,91), kiểm tra xem quá trình kết tủa đã hoàn toàn chưa (cho dư NH_4OH khoảng 1,5–2*ml*).

Rửa kết tủa tinh thể nhỏ trắng như tuyết vừa rơi xuống bằng nước nóng có chứa NH_4OH (t.l. riêng 0,91) 1% theo thể tích cho đến khi đuổi hết NO_3 (nước rửa khi thêm 1*ml* dung dịch diphenylamin trong H_2SO_4 chỉ được có màu chàm yếu).

Lọc hút kết tủa $Pb(OH)_2$ đã rửa sạch, sấy khô ở nhiệt độ không cao quá 105°, rồi nghiền nhỏ trong cối. Thu được 65g(80%).

CHÌ (II) IODUA

Plumbum jodatum *Lead iodide* *Bleijodid*

PbI_2 TLPT 461,03

Tính chất

PbI_2 là chất bột màu vàng, ở dạng tinh thể là những lá vàng ánh thuộc hệ tứ phương. T.l. riêng 6,10. khi đun nóng đầu tiên biến thành màu vàng đỏ sau đó có màu đỏ gạch và cuối cùng biến thành đen nâu, để ngược lại biến thành màu vàng ban đầu. T chảy 393° – T sôi 900°. Tan ít trong nước, tan nhiều trong các dung dịch KI và NaI đặc, tạo thành các hợp chất kiểu $Me[PbI_3]$. Khi pha loãng các dung dịch đó với nước, PbI lại kết tủa xuống.

Bảng 119 – *Độ tan PbI_2 trong nước*

t°C	PbI_2 %	t°C	PbI_2 %
0	0,044	65	0,217
15	0,061	80	0,301
25	0,076	100	0,434
45	0,145		

Điều chế

Vừa khuấy vừa thêm một dung dịch chứa 300*g* $Pb(CH_3COO)_2.3H_2O$ *(t.k.p.t)* trong 600*ml* nước vào dung dịch nóng chứa 260*g* KI *(t.k.p.t)* 600*ml* nước. Rửa gạn kết tủa từ tám đến mười lần, lọc, giải thành lớp mỏng trên tấm giấy da cừu và sấy ở 80-90°. Sau đó nghiền thành bột nhỏ ở trong tủ hút (thành phẩm bốc bụi mạnh).

Dùng axit axetic kết tinh được để kết tủa vàng vừa thu được, ta sẽ được những tinh thể PbI_2.

Thử

Lắc 3*g* thành phẩm với 60*ml* nước và lọc. Ở mỗi phần nước lọc riêng biệt (10*ml*) ta thử như sau:

1. Với metyl da cam phải cho phản ứng trung tính.

2. Không được xuất hiện màu chàm khi thêm hồ tinh bột (iot tự do).

3. Với $AgNO_3$ không được xuất hiện một lượng kết tủa lớn màu trắng (Cl).

4. Khi thêm thuốc thử Netle không được có kết tủa nâu đỏ (NH_4^+). Khi đun nóng mẫu thử PbI_2 ở trong ống nghiệm không được thoát ra những giọt nước và màu của mẫu thử không được biển đổi.

CHÌ NITRAT

Plumbum nitricum *Lead nitrate* *Bleinitrat*



$Pb(NO_3)_2$ TLPT 331,23

Tính chất

$Pb(NO_3)_2$ là những tinh thể màu trắng hoặc không màu thuộc hệ lập phương. T.l. riêng 4,5. dễ tan trong nước, không tan trong rượu, ít tan trong alcol metylic (1,35%). Khi đun nóng ở nhiệt độ cao hơn 200° nó phân hủy thành PbO, NO_2 và O_2.

Bảng 120 – *Độ tan của $Pb(NO_3)_2$*

t°C	$Pb(NH_3)_2$ %	t°C	$Pb(NH_3)_2$ %	t°C	$Pb(NH_3)_2$ %
0	26,7	40	41,0	70	49,4
10	30,8	50	44,0	80	51,8
20	34,3	60	46,8	100	56,0
30	37,8				

Bảng 121 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $Pb(NO_3)_2$*

$Pb(NH_3)_2$ %	d_4^{18}	$Pb(NH_3)_2$ %	d_4^{18}	$Pb(NH_3)_2$ %	d_4^{18}
1	1,0074	12	1,1123	22	1,2277
2	1,0163	14	1,1336	24	1,2529
4	1,0344	16	1,1557	26	1,2783
6	1,0529	18	1,1789	28	1,3037
8	1,0720	20	1,2030	30	1,3289
10	1,0918				

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4236–48, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99% $Pb(NO_3)_2$, thành phẩm hạng *tinh khiết* ít nhất 98,5%. Lượng hao hụt khi làm khô thành phẩm *t.k.p.t* không được quá 1,5%, thành phẩm *tinh khiết* –2,5%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Pb(NO_3)_2$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,02
Clorua (Cl)	0,002	0,005
Sắt (Fe)	0,001	0,005
Đồng (Cu)	0,0005	0,001
Kim loại kiềm và thổ (dưới dạng sunfat)	0,05	0,10

Điều chế

1. Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta áp dụng phương pháp sau đây:

Hòa tan trong 100*g* Pb hạt trong 125*ml* HNO_3 *t.k.p.t* t.l. riêng 1,4 ở trong tủ hút (đầu tiên đun nhẹ hỗn hợp). Sau khi để nguội, $Pb(NO_3)_2$ lắng xuống dưới dạng bột tinh thể nhỏ. Rửa tinh thể từ hai đến ba lần bằng HNO_3 đặc, lọc trên phễu lọc thủy tinh rồi đem kết tinh lại bằng cách hòa tan 150*g* $Pb(NO_3)_2$ trong 110*g* nước sôi. Muốn tinh chế, tốt hơn người ta thêm NH_4OH (t.l. riêng 0,91) cho đến khi xuất hiện vẩn đục không mất khi lắc, cho một mảnh chì vào dung dịch và đun nhẹ trong khoảng 10–15*ph*. Lọc tinh thể vừa tách ra, rửa với 10–20*ml* nước và sấy khô ở 80°. Thu được 140–145*g* (90%).

Bằng cách tương tự (kết tinh lại và tinh chế), người ta có thể điều chế thành phẩm *t.k.p.t* từ $Pb(NO_3)_2$ (*kỹ thuật*).

2. Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.h.h* đem hòa 150*g* $Pb(NO_3)_2$ (*t.k.p.t*) vào 150*ml* nước nóng, lọc và thêm 20*ml* HNO_3 (*t.k.h.h*, t.l. riêng 1,4) vào nước lọc rồi để nguội. Lọc các tinh thể và sấy khô. Thu được 65*g*.

3. Thành phẩm có độ tinh khiết cao được điều chế theo phương pháp nêu ở điểm 3, mục "Chì (II) axetat", nhưng khi axit hóa không dùng axit axetic, mà dùng axit nitric.

4. Có thể tinh chế $Pb(NO_3)_2$ để loại tạp chất Cu^{2+} và Fe^{3+} bằng cách kết tủa chì nitrat từ dung dịch axit nitric

Vừa khuấy mạnh vừa rót trong thời gian 1*giờ* 100*ml* HNO_3 (*t.k.h.h*, t.l. riêng 1,24) vào dung dịch chứa 37,5g HNO_3 trong 95*ml* nước. Lọc các tinh thể trên phễu Busne (không cần giấy lọc). Rửa bằng những lượng nhỏ ướp lạnh, rồi phơi khô ở 30–40°

CHÌ ORTHOPLOMBAT

(Chì minium)

Plumbum oxydatum	*Minium*	*Menige*
Rubrum minium	*Red lead*	*Bleiorthoplumbat*

Pb_2PbO_4 hoặc Pb_3O_4 TLPT 658,63

Tính chất

Pb_2PbO_4 là chất bột tinh thể màu đỏ, t.l. riêng 9,07, khi đun nóng thì có màu tươi hơn, rồi khi nhiệt độ cao hơn 550° thì bị phân hủy cho oxyt thoát ra. Không tan trong nước, tan trong CH_3COOH kết tinh được lấy dư. Bị axit nitric phân hủy, oxy hóa axit clohydric cho clo thoát ra.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo các điều kiện kỹ thuật tạm thời của VTT thành phẩm phải chứa ít nhất 90% Pb_3O_4.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm Pb_3O_4 như sau (%).

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong HNO_3	0,1	0,3
Chất không bị hydro sunfua kết tủa	0,1	0,3
Mangan (Mn)	0,0003	0,0005
Cacbonat (CO_2)	0,005	0,005

Điều chế

1. Muốn điều chế thành phẩm hạng "*tinh khiết*", người ta cho $PbCO_3$ (*tinh khiết*) vào trong một cốc platin nóng đã đun đến nhiệt độ gần nóng đỏ. Dùng một thìa kim loại để trộn $PbCO_3$, sau khi, $PbCO_3$ bị phân hủy thì quá trình oxy hóa bắt đầu, người ta kiểm tra quá trình này bằng cách phân tích hàm lượng Pb_3O_4.

Muốn vậy, lấy một mẫu chất (0,3*g*) cho vào bình cầu nhỏ thêm 1*ml* CH_3COOH và 10*ml* nước rồi nhỏ từng giọt 4*ml* dung dịch KI 20% vào. Lắc mạnh để hòa tan mẫu thử, khi đó iot sẽ thoát ra, định phân nó ra bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,1*N* (1*ml* $Na_2S_2O_3$ 0,1*N* ứng với 0,03428*g* Pb_3O_4).

Khi lượng Pb_3O_4 không tăng lên nữa (sau một vài giờ) đem đun sôi khối chất một vài lần với dung dịch $Pb(CH_3COO)_2$ 10% rửa gạn chất lỏng còn nóng, lọc kết tủa rồi rửa bằng nước nóng.

2. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta vừa trộn đều vừa nung ở trong cối 500*g* PbO (*tinh khiết*) đã xay nhỏ ở 445–480°. Tiến hành nung 15–20 *giờ*, kiểm tra quá trình giống như ở mục 1. Thu được 530*g*. Hàm lượng Pb_3O_4 trong thành phẩm là 92%.

CHÌ (II) OXYT

Plumbum oxydatum	*Lead monooxide*	*Bleioxyd*
		Bleiglatte
PbO	TLPT	223,21

Tính chất

PbO là những tinh thể màu vàng thuộc hệ tà phương t.l. riêng 9,28–9,38 hoặc là những tinh thể đỏ thuộc hệ tứ phương, t.l. riêng 9,5. Tùy thuộc vào phương pháp điều chế, màu sắc thay đổi từ vàng lục đến đỏ lựu. Ở nhiệt độ cao hơn 587° dạng màu đỏ chuyển sang màu vàng. T chảy 880°. T sôi 1470°. Chì oxyt rất ít tan trong nước ($1,2.10^{-4}$%, nước gạn có phản ứng kiềm yếu), tan trong các dung dịch KOH và NaOH nóng tạo thành plombit, tan cả trong HNO_3 và CH_3COOH, với axit clohydric chuyển thành $PbCl_2$.

Ở ngoài không khí, PbO hấp thụ chậm khí CO_2PbO nóng chảy tác dụng mạnh với sứ.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 15/1873 thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta áp dụng các phương pháp dưới đây:

1. Nung 100*g* $Pb(OH)_2$ ở bát niken ở 750–800°, dùng thìa niken trộn đều. Nung trong 2–3 giờ cho đến khi tất cả thành phẩm có màu da cam nâu. Thu được 90*g*.

2. Nung 100*g* $PbCO_3.3H_2O$ (*t.k.p.t*) trong bát sứ ở 600°, thường xuyên trộn đều. Sau khi nguội, đem nghiền và rây thành phẩm. Thu được gần 80*g*.

3. Hòa tan 400*g* $Pb(CH_3COO)_2.3H_2O$ (*t.k.p.t*) trong 1,2*ml* nước, thêm 1*ml* axit clohydric (t.l. riêng 1,19) và sau một giờ đem lọc vào một bát sứ lớn.

Sau khi đun nóng dung dịch đến 60°, rót một dung dịch trong chứa 120*g* KOH (hoặc 90*g* NaOH *t.k.p.t*) trong 1,1*l* nước vào dung dịch trên, đun sôi đến khi chuyển $Pb(OH)_2$ màu trắng thành PbO màu vàng (1–1,5 giờ) rồi rửa PbO bằng nước nóng đến khi đuổi hết Cl^-. Sau khi sấy khô, đem nung thành phẩm trong bát sứ khoảng 1 giờ ở 600–650° rồi để nguội ngoài không khí. Thu được gần 200*g*.

CHÌ (II) SUNFAT

Plumbum sulfurium *Lead sulfate* *Bleisulfat*

$PbSO_4$ TLPT 303,28

Tính chất

$PbSO_4$ là chất bột trắng, t.l. riêng 6,06, nóng chảy ở gần 1100° và khi làm lạnh thì hóa rắn thành một khối tinh thể (thuộc hệ đơn tà hoặc là tà phương). Rất khó tan trong nước (0,0046% ở 18°). Tan được trong kiềm (tạo thành plombit) và trong các dung dịch amoniac của amoni axetat và amoni tactrat (cho các muối kép).

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BD (Được 127–47, thành phẩm hạng *t.k.p.t* và *tinh khiết* phải chứa ít nhất 99% $PbSO_4$)

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $PbSO_4$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,1	0,25
Chất không tan trong CH_3COONH_4	0,05	0,1
Sắt (Fe)	0,002	0,005
Clorua (Cl)	0,002	0,005
Lượng hao hụt khi nung	0,3	0,8

Điều chế

Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta hòa tan 83*g* $Pb(NO_3)_2$ trong 250*ml* nước và thêm H_2SO_4 15% (*tinh khiết*) cho đến khi kết tủa hoàn toàn. Sau khi lắng, đem rửa kết tủa $PbSO_4$ từ ba đến bốn lần bằng H_2SO_4 2% (đến khi đuổi hoàn toàn NO_3), lọc hút, rửa bằng nước và sấy khô ở 200°. Hiệu suất 93%.

CHÌ (II) SUNFUA

Plumbum sulfuratum *Lead sulfide* *Blei sulfid*

PbS TLPT 239,28

Tính chất

PbS là chất bột màu đen hơi nâu nâu, t.l. riêng 7,1, ở dạng tinh thể (hệ lập phương) là một khối màu xám chì, t.l. riêng 7,5. T chảy 1110°, ở 860° đã bắt đầu bay hơi một phần. Tan trong HNO_3 loãng khi đun nóng, hầu như không tan trong nước ($8,67.10^{-10}$% ở 25°. *TT* = $3,40.10^{-28}$).

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

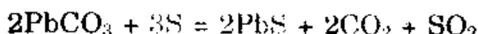
Theo ĐKKTTTU 127–47, thành phẩm hạng *t.k.p.t* và *tinh khiết* phải chứa ít nhất 92,0% PbS.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm

PbS *tinh khiết* như sau (%):

Sunfat (SO_4)	1,0
Clorua (Cl)	0,01
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	0,5
Sắt (Fe)	0,05

Điều chế



$$2PbCO_3 + 3S = 2PbS + 2CO_2 + SO_2$$

1. Đun nóng cẩn thận đến 300° một hỗn hợp gồm 250*g* $PbCO_3$ và 61,2*g* lưu huỳnh bột trong chén nung đậy kín. Sau khi để nguội, người ta nghiền sản phẩm và đem rây. Thu được 260*g* (gần 100%).

2. Để điều chế PbS tinh thể, người ta nung cẩn thận đến nhiệt độ đỏ sáng một hỗn hợp đã nghiền nhỏ gồm một phần t.l. PbS khô vừa kết tủa, sáu phần t.l $CaCO_3$ khô và sáu phần t.l lưu huỳnh. Sau khi để nguội, đem ngâm chiết khối bằng nước, lọc hút PbS vừa tách ra và rửa bằng axit clohydric loãng.

CLO

Chlorum	*Chlorine*	*Chlor*
Cl_2	TLNT 35,457	TLPT 70,914

Tính chất

Cl_2 là một khí độc màu vàng lục, có mùi xốc khó thở, t.l. riêng 2,486 (theo không khí). Ở 0° và áp suất 6*at*, clo ngưng thành một chất lỏng vàng ánh. T chảy −100,5°, T sôi −33,9°. tan trong nước, cho nên phải thu clo ở trên dung dịch NaCl bão hòa, trên nước nóng hoặc trên H_2SO_4 đặc. Khi hòa tan clo, nước có màu lục nhạt và có mùi clo (nước clo). Tan trong cacbon tetraclorua, etylen bromua và axit clohydric đặc (1*l* axit t.l. riêng 1,19 hòa tan được 7,3 *g* clo).

Clo không cháy, ngọn nến đang cháy mà bỏ vào trong clo sẽ tiếp tục cháy, cho ngọn lửa đầy khói. Ngọn lửa của khí thắp hoặc của rượu sẽ có màu lục trong khí quyển clo.

Thở phải một lượng nhỏ clo cũng gây ra hỏn hợp, khó thở; thở nhiều sẽ hỗn hợp ra máu.

Bảng 122 – *Độ tan clo trong nước*

t°C	p	q	t°C	p	q
0	4,610	1,46	24	2,035	0,6570
6	3,411	1,08	25	1,985	0,6411
10	3,095	0,9969	26	1,937	0,6257
11	2,996	0,9652	27	1,891	0,6110
12	2,900	0,9344	28	1,848	0,5973
13	2,808	0,9048	29	1,808	0,5845
14	2,720	0,8766	30	1,769	0,5722
15	2,635	0,8493	35	1,575	0,5103
16	2,553	0,8230	40	1,414	0,4589
17	2,474	0,7977	45	1,300	0,4227
18	2,399	0,7736	50	1,204	0,3927
19	2,328	0,7508	60	1,006	0,3294
20	2,260	0,7291	70	1,0848	0,2792
21	2,200	0,7098	80	0,672	0,2226
22	2,143	0,6916	90	0,380	0,1268
23	2,087	0,6737	100	0,000	0,0000

Chú thích: p– là thể tích clo bị một thể tích chất lỏng hấp thụ ở nhiệt độ t°, khi áp suất tổng cộng (của clo và của hơi nước) bằng 760 *mm*Hg.

q– là lượng clo (g) tan trong 100g nước, khi áp suất tổng cộng (của clo và của hơi nước) bằng 760 *mm*Hg.

Điều chế

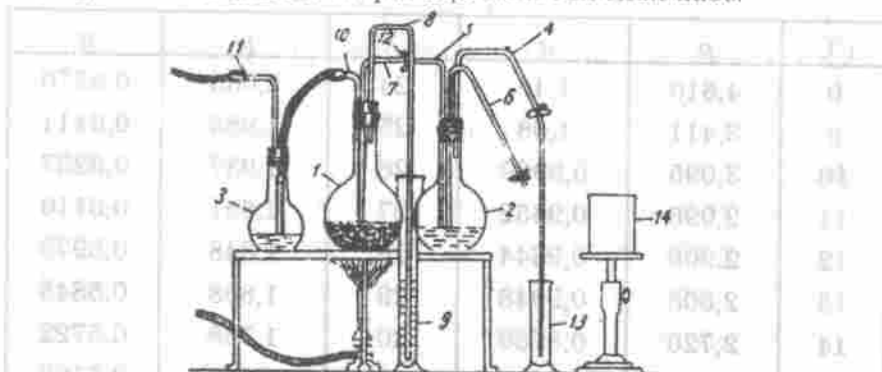
Theo các phương pháp *1–6*, người ta điều chế clo có lẫn một lượng nhỏ oxy:


1. $MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$

Cho 100g MnO_2 (*kỹ thuật*) từng cục bằng hạt dẻ vào trong một bình cầu dung tích 1*l* và qua phễu người ta rót vào bình

500ml axit clohydric t.l. riêng 1,19.

Đầu tiên đun nhẹ, sau đun mạnh hơn. Muốn làm sạch hơi axit, người ta cho khí clo đi qua một bình rửa chứa nước.



Hình 24. Bộ máy của Olôpxki để điều chế clo

1, 2, 3. Các bình cầu; **4, 5, 6, 7, 8, 10, 11.** Các ống thuỷ tinh; **9, 13.** Các ống đo; **12.** Cặp sắt; **14.** Cốc.

Để khỏi vỡ bình khi cho MnO_2 vào, cần phải rót nước trước vào bình và đổ nước ra trước khi rót axit vào.

Khi muốn clo liên tục, người ta dùng bộ máy của Olôpxki và Arent đã cải tiến thêm.

Trên một giá sắt chung, người ta lắp ba bình cầu lớn như thế nào để khi chuyển dịch chúng không bị đổ. Bộ máy riêng để điều chế ra khí clo chính là bình cầu giữa (*h.24*), dung tích của nó là 3l hoặc lớn hơn một ít, hai bình cầu kia *2* và *3* có kích thước nhỏ hơn. Tất cả ba bình cầu đều được đậy kín bằng nút có khoan lỗ: nút của bình *1* và *2* có ba lỗ, của bình *3* có hai lỗ.

Từ bình cầu *2* có ba ống thủy tinh đi ra; trong số đó ống thủy tinh số *4* cắm xuống phía dưới nút một ít, còn *5* và *6* thì cắm xuống tận đáy bình, đầu kia của ống *5* và *6* được uốn cong và nắp vào một đoạn ống cao su ngắn có khóa sắt, có thể nối với những ống thủy tinh dài hơn.

Bình cầu *1* có một ống thủy tinh *7* cắm đến tận đáy bình, ống này được uốn vuông góc để có thể nối với ống *5*. Ống *8* dùng làm

ống để bảo vệ. Nó chỉ cắm xuống phía dưới một ít, phía ngoài được uốn cong theo hình chữ U và cắm xuống tận đáy một ống đo hình trụ cao 9 chứa H_2SO_4 đặc, ống 10 cũng chỉ cắm xuống phía dưới nút một ít và nối với hình cầu *3*, dẫn xuống tận đáy bình. Cuối cùng, ống 11 chỉ cắm đến phía dưới nút một ít và dùng làm ống dẫn khí.

Muốn cho bộ máy hoạt động, đầu tiên người ta cho các mục MnO_2 (*k thuật*) có kích thước từ 5 đến 15*mm* vào quá nửa bình 1 một ít, sau đó đậy bình bằng nút có ba lỗ, đặt bình nằm ngang (để có thể cắm ống thủy tinh xuống đến tận đáy bình). Rót vào bình cầu *2* khoảng 1*l* axit clohydric t.l. riêng 1,19, rồi nút bình lại bằng nút tương ứng. Cặp khóa sắt vào ống thủy tinh *6* rồi dùng những ống cao su dày và lắp thật chắt để nối các ông thủy tinh *5* và *7* lại với nhau. Rót 200–300*ml* H_2SO_4 đặc vào bình cầu *3*, nút bình bằng nút tương ứng của nó rồi nối một ống 10. lắp các đoạn ống cao su ngắn có kèm theo khóa sắt vào các ống 4 và 6.

Muốn điều chế clo, người ta khóa các ống 4 và 6 lại, mở khóa sắt 12 ở chỗ nối 5 và 7 rồi dùng đèn đun nhẹ bình cầu 2 sẽ cho khí HCl thoát ra. Bằng áp suất của mình, khí HCl đẩy axit sang bình cầu 1, lập tức khí clo bắt đầu thoát ra và bắt đầu thoát cho đến hết HCl (sau khoảng vài ba giờ). Clo thoát ra được rửa ở trong bình 3 và qua ống 11 người ta dẫn khí clo ra để dùng. Muốn dừng phản ứng lại, phải khóa ống 11, mở ống 4 và khóa ống 12 ra (ống 4 được nối với một ống dài, nhúng vào dung dịch KOH trong ống đo 13). Vấn để đèn khí ở dưới bình cầu 1 cho đến khi nhờ có áp suất của khí tất cả axit đều bị đuổi sang bình cầu 2. Lượng khí clo dư lúc đó sẽ đi sang và bị KOH hấp thụ.

Sau đó, cất đèn khí đi, rồi đóng khóa 12 lại. Vài ba phút sau, bộ máy sẽ hoàn toàn không hoạt động nữa. Sau một khoảng thời gian bất kỳ, muốn cho clo lại thoát ra, thì người ta mở khóa 12, khóa ống 4 và 6 lại, mở ống 11, đặt đèn khí ở dưới bình cầu 2 và làm tiếp tục những động tác đã trình bày ở trên; vài ba phút sau khí clo sẽ bắt đầu thoát ra.

Khi hết axit clohydric, người ta thay axit bằng phương pháp đơn giản như sau: Sau khi khí clo hoàn toàn ngưng thoát ra, đóng khóa 12 và ống 4 lại, mở ống 6 ra, sau khi đã nối nó với một ống thủy tinh dài, đặt dưới ống thủy tinh này một cốc lớn (hơn 1*l*) rồi đun bình cầu 2 bằng đèn khí. Nhờ có áp suất hơi của nó, chất lỏng bị đẩy qua ống 6, nhanh chóng đưa cốc lại gần ống một cốc lớn có chứa axit clohydric đặc 14, đặt trên một giá có chiều cao thích hợp, rồi tắt đèn.

Vì hơi axit ngưng tụ lại, nên áp suất trên bình 2 giảm xuống và axit được hút vào qua ống 6; khi đó mở khóa 12 và ống 4; axit cứ thế chảy vào bình 2 qua ống xiphông vừa hình thành. Dụng cụ lại sẵn sàng hoạt động được. Với những người đã làm quen tay, thì việc thay axit này chỉ mất mấy phút thôi.

Dùng ống bảo vệ 9 để tránh những nguy hiểm có thể xảy ra, nếu như một ống nào đó trong số các ống 5, 7, 10, 11 hoặc nếu dụng cụ chứa clo bị bịt kín. Lúc đó, khí sẽ đi ra dễ dàng qua H_2SO_4 ở ống đo 9.

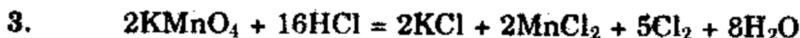
Nếu có các ống cao su tốt, thì bộ máy nói trên có thể dùng hàng tháng, dòng khí clo vẫn có thể đi ra đều đặn khi đốt đèn ở dưới bình cầu 1.



2. $MnO_2 + 2NaCl + 3H_2SO_4 = MnSO_4 + 2NaHSO_4 + Cl_2 + 2H_2O$

Thêm 20 phần t.l. H_2SO_4 nóng (có được khi trộn những lượng bằng nhau axit sunfuric đặc t.l. riêng 1,84 và nước) vào hỗn hợp chứa sáu phần t.l. riêng MnO_2 và ba phần t.l. NaCl.

Sau khi khuấy trộn đều, khí clo hầu như khan sẽ thoát ra khi phản ứng gần xong cần phải đun nhẹ. Khí thoát ra có chứa một lượng nhỏ hydro clorua.

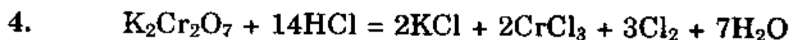


3. $2KMnO_4 + 16HCl = 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 8H_2O$

Cho 10*g* $KMnO_4$ tinh khiết đã nghiền nhỏ vào bình Uyêcxơ 1 (*h.25*) rồi từ phễu nhỏ giọt 2 có đầu cuối uốn cong, nhỏ từng giọt một cho đến khi hết 60–65*ml* axit clohydric (t.l. riêng 1,17). Người ta thu được một dòng khí clo có chứa tạp chất oxy.

Dụng cụ có thể lắp thêm một bộ phận điều chỉnh để thay đổi áp suất. Muốn vậy, người ta nối bình Uyêcxơ với bình đựng H_2SO_4, ở nút bình này có thể di chuyển một ống nhỏ giọt 4, ống này nối với ống thủy tinh 5 thông với tủ hút.

Khi rút ống nhỏ giọt ra khỏi axit thì khí clo sẽ đi ra tủ hút; khi nhúng ống nhỏ giọt vào axit, thì clo sẽ đi vào bình phản ứng và chỉ đi ra tủ hút khi cột axit tương ứng với vị trí của ống nhỏ giọt không thể cân bằng được áp suất của khí.



4. $$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2KCl + 2CrCl_3 + 3Cl_2 + 7H_2O$$

Đun nóng trên nồi cách thủy từ 180–200g kali dicromat đã nghiền nhỏ với 1*l* axit clohydric, t.l. riêng 1,19.

Khí thoát ra có thể chứa HCl, một lượng nhỏ clo oxyt, các vết khí CO_2 của không khí và của hơi nước. Muốn làm lạnh khí, người ta cho nó đi tiếp qua hai bình rửa chứa nước, qua H_2SO_4 đặc và để pha các clo oxyt, người ta cho khí đi qua một ống dài *30cm*, chứa đầy amiăng đã đốt đến nóng đỏ. Cho khí clo đã tinh chế đi qua ống hình chữ U được ướp lạnh bằng hỗn hợp nước đá và muối và cuối cùng sấy khô bằng $CaCl_2$ hoặc P_2O_5.



5. $$CaOCl_2\ 2HCl = CaCl_2 + Cl_2 + H_2O$$

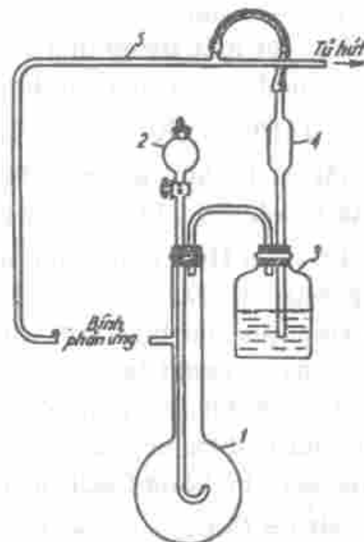
Muốn điều chế một lượng lớn clo (và muốn điều chế thường xuyên một lượng nhỏ clo), người ta cho những cục clorua vôi vào giữa của máy kíp rồi rót axit clohydric t.l. riêng 1,12 vào máy. Muốn làm sạch khí, người ta rửa nó bằng cách cho đi qua nước và qua H_2SO_4 đặc. Khi để lâu không cho máy làm việc, thì nên rót axit ra, vì khi hòa tan clo thì axit có thể dần dần dâng lên bình giữa và lại bắt đầu cho clo thoát ra. Khi nghỉ làm việc trong một thời gian ngắn, thì người ta cho một luồng khí vào máy qua vòi dẫn khí để đuổi clo ra.

Có thể điều chế những cục clorua vôi bằng cách ép clorua vôi tươi hoặc bằng cách trộn một phần clorua vôi với 1/4 phần thạch cao và một lượng nhỏ nước. Có thể dùng clorua vôi bán ở thị trường.



6. $$CaOCl_2 = CaO + Cl_2$$

Cách đây không lâu, có một phương pháp xúc tác để điều chế clo từ clorua vôi. Muốn điều chế chất xúc tác, người ta hòa tan 0,2*g* $COCl_2.6H_2O$ và 0,2*g* $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ trong 2–3*ml* nước rồi trộn với 1*g* clorua vôi tươi. Khi phản ứng ngừng thì đem sấy rồi nghiền thành bột.



Hình 25. Dụng cụ để điều chế clo từ HCl và $KMnO_4$.
1. Bình Uyôcxơ; 2. Phễu; 3. Bình đựng H_2O; 4. Ống nhỏ giọt; 5. Ống thủy tinh.

Muốn điều chế clo, người ta trộn chất xúc tác đó với 25*g* clorua vôi khô cho hỗn hợp vào trong một bình cầu đáy tròn có nút gắn ống dẫn khí đi ra. Đun nóng bình cầu đến 60°, clo sẽ thoát ra mạnh. Ngừng đun, nếu phản ứng chạy yếu, thì lại đun tiếp, lượng clo còn lại sẽ thoát ra ở 120°. Thu được 2–2,2*l* clo, clo này có chứa một lượng nhỏ oxy.

1. Muốn điều chế clo không có chứa vết O_2 nào thì cho khí đi qua một ống thạch anh chứa đầy những cục than củi đã nung đến nóng đỏ.

COBAN (II) AXETAT

Cobaltum aceticum *Cobabt acetate* *Cobaltoacetat*

$Co(CH_3COO)_2.4H_2O$ TLPT 249,10

Tính chất

$Co(CH_3COO)_2.4H_2O$ là những tinh thể màu đỏ sẫm, t.l. riêng 1,703, dễ tan trong nước.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 5861–51, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99,5% $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$ thành phẩm *tinh khiết* chứa ít nhất 97,0%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,02
Clorua (Cl)	0,002	0,005
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01
Sắt (Fe)	0,0005	0,001
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Cu)	0,005	0,02
Kẽm (Zn)	0,05	0,1
Niken (Ni)	0,1	0,4
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dạng sunfat)	0,1	0,5

Bị chú: Thành phẩm hạng *không lẫn niken* chỉ được chứa tối đa 0,002% Ni.

Điều chế



$$2CH_3COOH + CoCO_3 = Co(CH_3COO)_2 + H_2O + CO_2$$

Thêm 190*g* $CoCO_3.6H_2O$ vào một dung dịch nóng chứa 215*g* CH_3COOH 5% (*tinh khiết*) trong 200*ml* nước. Sau khi thêm xong dung dịch phải có phản ứng axit yếu với congo. Lọc, để nguội và lọc hút lấy tinh thể. Dung dịch cái làm bay hơi đến bắt đầu kết tinh, để nguội và thu được một lượng thành phẩm nữa.

COBAN (II) CACBONAT

Cobaltum carbonicum	*Cobalt carbonate*	*Cobalt carbonat*

$CoCO_3.6H_2O$ TLPT 227,05

Tính chất

$CoCO_3.6H_2O$ vừa kết tủa xong là một chất bột màu hồng đỏ, chuyển dần thành những tinh thể vi mô. Ngoài hexahydrat ra, người ta còn biết $CoCO_3$. $1^1/2$ H_2O và $CoCO_3$ khan (t.l. riêng 4,13), $CoCO_3$ thực tế không tan trong nước ($TT = 1.10^{-12}$ ở 25°).

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

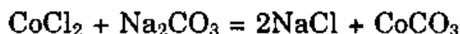
Theo TCQG 5407–50, thành phẩm phải chứa 40–50% Co.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm coban (II) cacbonat bazơ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong axit clohydric	0,01	0,02
Sunfat (SO_4)	0,005	0,02
Clorua (Cl)	0,005	0,01
Sắt (Fe)	0,002	0,01
Niken (Ni)	0,02	0,2
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Cu)	0,005	0,01
Kẽm (Zn)	0,05	0,2
Nitơ (qui ra NH_3)	0,025	0,072
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dạng sunfat)	0,1	0,5

Bị chú: Nếu thành phẩm chứa tối đa 0,005% Ni thì liệt nó vào hạng *không lẫn niken*.

Điều chế



$$CoCl_2 + Na_2CO_3 = 2NaCl + CoCO_3$$

Đun đến 40–50° một dung dịch chứa 225*g* $CoCl_2.16H_2O$ (*tinh khiết*) trong 600*ml* nước, vừa khuấy liên tục vừa rót vào đó dung dịch nóng chứa 300*g* $Na_2CO_3.10H_2O$ (*tinh khiết*) trong 250*ml* nước thành một tia nhỏ. Lọc hút lấy kết tủa, rửa bằng một lượng lớn nước để tách hết Cl^- và làm khô ợ 50–60°. Tán nhỏ trong cục thành phẩm khô và rây qua cái rây cỡ mắt nhỏ. Thu được 95*g* (gần 90%).

Thành phẩm thu được chứa muối cacbonat bazơ. Điều chế thành phẩm *tinh khiết* bằng cách thêm dung dịch bão hòa chứa

35g $NaHCO_3$ vào một ống dung dịch đặc chứa $Co(NO_3)_2.6H_2O$. Tiến hành kết tủa trong bình đậy kín để CO_2 không bay ra.

Lọc hút kết tủa thoát ra, rửa đến khi nước hứng có phản ứng trung tính rồi làm khô ở 35–40°. Thu được 75–77g (95–98%).

COBAN(II) CLORUA

Cobaltum chloratum *Cobalt chloride* *Cobaltchlorid*

$CoCl_2.6H_2O$ TLPT 237,95

$CoCl_2$ TLPT 129,85

Tính chất

$CoCl_2.6H_2O$ là những tinh thể đơn tà màu đỏ, có t.l. riêng 1,84, bền ở nhiệt độ phòng, và nóng chảy ở nhiệt độ thấp hơn 100° nhiều. Ở 30–35° bắt đầu lên hoa và trở nên đục. Sau khi đun bống giờ ở 45–52° hầu như chuyển hoàn toàn bộ thành $CoCl_2.4H_2O$.

Khi đun nóng muối trở nên xanh lơ, để nguội lại có màu cũ. $CoCl_2.6H_2O$ rất dễ tan trong nước, trong rượu (dung dịch rượu bão hòa có t.l. riêng 0,792 và chứa 23,7% $CoCl_2$; với ánh sáng truyền qua dung dịch có màu lơ. Với ánh sáng phản chiếu có màu đen).

$CoCl_2$ khan là chất bột màu lơ tươi, t.l. riêng 3,35, hấp thụ nước rất mạnh tạo ra $CoCl_2.6H_2O$ bền ở nhiệt độ thường, phản ứng phát nhiệt. T chảy 722°. Có thể thăng hoa nhất là ở dòng clo. Tan trong rượu, axeton, benxonitryl, pyridin, quinolin và piperidin.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4525–48, thành phẩm hạng t.k.p.t phải chứa ít nhất 99,0% $CoCl_2.6H_2O$, thành phẩm tinh khiết chứa ít nhất 97,0%.

Bảng 123 – *Độ tan $CoCl_3$ trong nước*

t°C	$CoCl_2$ %	t°C	$CoCl_2$ %	t°C	$CoCl_2$ %
0	30,2	40	39,4	60	48,4
10	31,0	43	42,7	75	49,53
17,5	33,82	47,5	44,63	80	49,0

20	34,9	50	48,3	99	51,48
30	36,1	55	47,64	100	50,7

Bảng 124 – *Tỷ trọng các dung dịch nước* $CoCl_2$

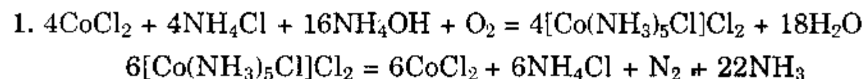
$CoCl_2$ %	d_4^{18}	$CoCl_2$ %	d_4^{18}	$CoCl_2$ %	d_4^{18}
1	1,008	8	1,075	16	1,159
2	1,017	10	1,095	18	1,182
4	1,036	12	1,116	20	1,205
6	1,055	14	1,137		

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $CoCl_2.6H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,01	0,03
Sunfat (SO_4)	0,005	0,02
Sắt (Fe)	0,0005	0,002
Kim loại nặng của nhóm H_2S (qui ra Cu)	0,005	0,01
Kẽm (Zn)	0,02	0,06
Niken (Ni)	0,05	0,2
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dạng sunfat)	0,1	0,3

Bị chú: thành phẩm hạng *không lẫn niken* chỉ được chứa tối đa 0,002% Ni.

Điều chế



1. $4CoCl_2 + 4NH_4Cl + 16NH_4OH + O_2 = 4[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + 18H_2O$

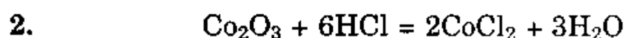
$$6[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 = 6CoCl_2 + 6NH_4Cl + N_2 + 22NH_3$$

Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* không lẫn niken đem hòa tan 150*g* $CoCl_2.6H_2O$ *kỹ thuật* và 150*g* NH_4Cl *kỹ thuật* trong 600*ml* nước, thêm vào dung dịch 450*ml* NH_4OH (t.l. riêng 0,91) và cho một dòng không khí mạnh sục qua trong vòng 6–8 giờ; rồi thêm 150*g* $(NH_4)_2CO_3$ và lại cho không khí sục qua 6–8 giờ nữa, nâng dần được lên đến 90°.

Làm bay hơi dung dịch trên nồi cách thủy đặt trong tủ hút, thêm axit clohydric đến phản ứng axit yếu với quỳ (80–120*ml*), lại làm bay hơi và để cách đêm. Lọc hút lấy những tinh thể coban cloropentaminoclorua thoát ra, rửa hai lần với axit clohydric loãng (*t.k.p.t,* 1: 4) mỗi lần 25*ml* NH_4OH (t.l. riêng 0,91), cho không khí sục qua dung dịch, đầu tiên để nguội, rồi sau khi thêm 30*g* $(NH_4)_2CO_3$ thì đun nóng. Cô dung dịch, axit hóa bằng axit clohydric, rồi cô đến khi tạo thành váng tinh thể dày, lọc hút các tinh thể vừa rửa như đã nói ở trên. Thu được cả thảy 150–170*g* coban cloropentaminoclorua. Để tinh chế lần cuối cùng, đem hòa tan 150*g* tinh thể chất đó vào 1500*ml* nước và 150*ml* axit clohydric (*t.k.p.t,* 1: 4) mỗi lần 25*ml* và làm khô trên kính ở 30–45°. Lượng thu được 155*g*.

Bỏ muối phức vào bát sứ và đun mạnh trên bếp cách cát đặt trong tủ hút. Khi khối chất nóng chảy khuấy đều. Dần dần nó sẽ hóa rắn thành những cục lớn. Nghiền chúng ra cho tới cỡ hạt 4–5*mm* và lại nung ở khoảng 400°. Sau đó tán nhỏ khối chất thành bột và tiếp tục nung cho đến khi đuổi hết khói trắng NH_4Cl.

Hòa tan bột $CoCl_2$ khan đã để nguội trong 50*ml* nước nóng, lọc dung dịch và sau khi axit hóa với 0,5*ml* HCl (*t.k.p.t,* t.l. riêng 1,19), cô đến có váng, để nguội và lọc hút lấy các tinh thể. Dung dịch cái đem cô cũng sẽ cho thành phẩm có chất lượng cao.

2. 

$$Co_2O_3 + 6HCl = 2CoCl_2 + 3H_2O$$

Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t không lẫn niken*, rót 400*ml* nước vào 1*l* axit clohydric (*t.k.p.t,* t.l. riêng 1,19) và vừa khuấy vừa thêm dần vào đó 120*g* Co_2O_3 *không lẫn niken.* Đun cách thủy và thêm từng lượng nhỏ Co_2O_3 cho đến hết 230*g* nữa. Sau khi hòa tan đem lọc, thêm vào nước lọc 10*ml* axit clohydric, cô đến khi có váng tinh thể mỏng và để nguội. Đập nhỏ các tinh thể $CoCl_2.6H_2O$ ra, rửa với 100*ml* nước, lọc hút, rồi vừa trộn đều vừa làm khô trên kính ở 35–45° trong vòng 3–4 giờ cho đến khi thu được các tinh thể khô nhỏ vụn.

Khi làm việc với lượng lớn và khi tận dụng các dung dịch cái

thì hiệu suất toàn bộ có thể đạt tới 98%.

3. Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t không lẫn niken* vừa sấy vừa rót axit clohydric (*t.k.p.t,* t.l. riêng 1,19) vào $CoCl_2$ hạng *t.k.p.t không lẫn niken* vừa điều chế xong (xem cách điều chế) cho đến khi có phản ứng axit yếu với congo. Lọc dung dịch, làm bay hơi đến t.l. riêng 1,46–1,47 và cho kết tinh. Lọc các tinh thể và đóng vào lọ ngay, không làm khô. Nên tận dụng các nước cái thì hiệu suất sẽ đạt đến 80–83%.

4. Để điều chế $CoCl_2$ khan, người ta đặt ống sứ chứa $CoCl_2.6H_2O$ vào lò ống nằm nghiêng, rồi tiến hành khan hóa trong lòng hydro clorua khan ở nhiệt độ không quá 250°. Nước thoát ra hòa tan một phần $CoCl_2$ (và HCl) được cho chảy vào bình thu. Thành phẩm hết sức háo ẩm. Nên đựng thành phẩm trong bình đã hút khí ra thì có lợi hơn.

COBAN (III) FLORUA

Cobaltum sosquifluoratum	*Cobalt trifluoride*	*Kobalt trifluorid*

CoF_3 TLPT 115,93

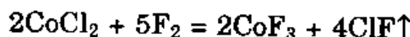
Tính chất

CoF_3 là chất bột vô định hình, màu nâu tươi, t.l. riêng $3{,}88 g/cm^3$. khi đun nóng thuốc thử đến 250° trong dòng khí Co_2 thì bắt đầu tách F_2 ra, còn ở 350° thì CoF_3 chuyển hóa hoàn toàn thành CoF_2.

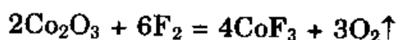
Nó là chất oxy hóa rất mạnh và là tác nhân flo hóa, được sử dụng rộng rãi làm tác nhân oxy hóa, nhất là trong tổng hợp hữu cơ.

Điều chế

Có thể điều chế cacbon triflorua bằng cách cho $CoCl_2$ hoặc Co_2O_3 tác dụng với flo:



$$2CoCl_2 + 5F_2 = 2CoF_3 + 4ClF\uparrow$$



$$2Co_2O_3 + 6F_2 = 4CoF_3 + 3O_2\uparrow$$

Cần tiến hành trong (trong tủ hút) và tuân thủ mọi biện pháp an toàn khi làm việc với flo.

Đun nóng 50*g* $CoCl_2.6H_2O$ trong bát sứ trên nồi cách cát cho đến khi hoàn toàn mất nước (màu đỏ của muối chuyển thành màu xanh sẫm hoặc màu đen), nếu hydrat bị phân hủy một phần đến CoO và Co_2O_3 cũng không có hại gì.

Nghiền nhanh $CoCl_2$ đang nóng trong cối sứ nóng, chuyển vào thuyên niken cỡ lớn, rồi đặt thuyền vào ống phản ứng bằng niken hoặc bằng đồng đã được đốt nóng trong lò nung ống. Đun nóng ống phản ứng đến 250°, rồi cho dòng khí F_2 đi qua. Sau khi cho vào khoảng 20*g* flo, thỉnh thoảng kiểm tra sự có mặt của clo trong hỗn hợp khí đi ra. Muốn vậy, người ta cho hỗn hợp khí đi qua dung dịch kiềm trong 1ph, sau đó axit hóa bằng HNO_3, rồi thêm $AgNO_3$, nếu không có Cl_2 thì trong dung dịch sẽ không có kết tủa AgCl lắng xuống. Khi thử không thấy có Cl_2 nữa, thì đun nóng hỗn hợp phản ứng trong dòng khí flo thêm 3 giờ nữa. Sau đó làm nguội lò, đuổi hết flo bằng khí nitơ khô, rồi chuyển nhanh CoF_3 vào bình bằng thép nút kín chứa khí nitơ khô.

COBAN (III) HEXAAMMINOCLORUA

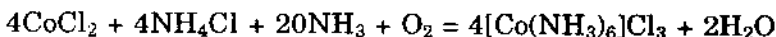
Cobalt Hexaammintrichloride	*Hexamminokobalti chlorid*
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	TLPT **267,47**

Tính chất

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ là những tinh thể màu da cam thuộc hệ đơn tà, t.l. riêng 1,7016g/cm^3.

Điều chế

Phương pháp điều chế dựa trên quá trình oxy hóa Co^{2+} bằng oxy trong dung dịch amoniac:



$$4CoCl_2 + 4NH_4Cl + 20NH_3 + O_2 = 4[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 2H_2O$$

Cho 120*g* $CoCl_2.6H_2O$ và 80*g* NH_4Cl và 100*ml* nước, khuấy hỗn hợp cho đến khi hòa tan phần lớn các muối, sau đó thêm 2*g*

than hoạt tính và 250*ml* dung dịch nước amoniac (t.l. riêng 0,91). Sục không khí qua hỗn hợp nhờ một ống đường kính 10*mm* trong vòng 3–4 giờ, cho đến khi màu đỏ của dung dịch biến thành màu nâu hơi vàng. Sau đó lọc kết tủa trên phễu Busne, rồi thêm dung dịch chứa 8–15*ml* HCl (trọng lượng riêng 1,19) trong 750*ml* nước; hỗn hợp phải có phản ứng axit.

Đun nóng hỗn hợp đến khi tan hoàn toàn (khi thêm HCl vào thì phức chất có thể kết tủa một ít), lọc dung dịch nóng, rồi thêm 200*ml* HCl (t.l. riêng 1,19) vào nước lọc. Làm lạnh kết tủa dung dịch của phức chất đến 0°, lọc, rửa bằng rượu etylic 60%, sau đó bằng rươu etylic 95%, rồi sấy khô ở 80–100°.

Hiệu suất 115*g* (85%).

COBAN (III) HYDROXYT

Cobaltum oxydulatum *Cobalt hydroxide* *Cobaltohydroxyd*

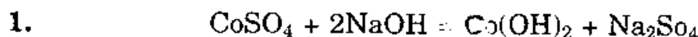
Cobalthydroxydue

$Co(OH)_2$ TLPT 92,96

Tính chất

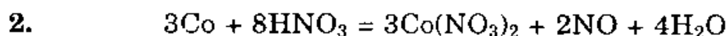
Hydrat $Co(OH)_2 .x H_2O$ vô định hình là một chất bột màu đỏ hồng; hóa phẩm điều chế ra thành màu nâu do bị oxy hóa một lượng nhỏ. Hydrat tinh thể là một chất bột màu tím sẫm, gồm những hình lăng trụ đa sắc vi mô, bền khi để ngoài không khí. Dạng vô định hình bị oxy hóa chậm chuyển thành hydroxit $Co(OH)_3$. T.l. riêng 3,579. không tan trong nước, tan trong các axit và trong dung dịch kiềm nóng.

Điều chế

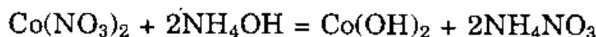
1.

$$CoSO_4 + 2NaOH = Co(OH)_2 + Na_2So_4$$

Dùng dung dịch chứa 42*g* NaOH (*t.k.h.h*) trong 60*ml* nước làm kết tủa dung dịch bão hòa chứa 100*g* $CoSO_4.7H_2O$ (*t.k.h.h*). Muốn điều chế lắng được tốt thì nên kết tủa trong ống hình trụ cao. Đầu tiên tạo ra muối bazơ màu tím chàm, khi đun nóng sẽ

chuyển thành $Co(OH)_2$ màu đỏ hồng. Để lắng, rửa gạn kết tủa vài lần, rồi lọc hút và rửa với nước cho đến khi nước rửa có phản ứng trung tính.



2. $3Co + 8HNO_3 = 3Co(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$



$Co(NO_3)_2 + 2NH_4OH = Co(OH)_2 + 2NH_4NO_3$

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t không lẫn niken,* cho vào bát sứ cỡ 1*l* (trong tủ hút) 150*g* coban kim loại, 250–300*ml* nước, đun đến 60–70° và trong khoảng vài giờ thêm từng lượng nhỏ HNO_3 kỹ thuật có t.l. riêng 1,4 cho đến hết 375*ml*, thỉnh thoảng thêm nước bù vào lượng đã bay hơi. Khi hòa tan xong tách lượng dư kim loại ra, thêm $CoCO_3$ vào đến trung hòa, rồi thêm một lượng dư nữa để kết tủa sắt. Đun nóng dung dịch đến 60–70° trong 2–3*giờ*, lọc pha loãng gần gấp đôi.

45*ml* dung dịch thu được (chứa gần 25*g* $CoCl_2.6H_2O$) chia thành những lượng nhỏ rót vào 250 *ml* dung dịch ấm 2% NH_4OH (*t.k.p.t*) khuấy luôn tay, vừa theo dõi sao cho trước khi rót lượng dung dịch tiếp theo thì kết tủa màu lơ tạo ra kịp chuyển thành màu tím, rồi thành $Co(OH)_2$ kết tủa màu hồng trắng. Khi đó tạp chất niken và một phần coban còn lại trong dung dịch ở dạng phức $[Me(NH_3)_6](NO_3)_2$. Lượng coban mất đi như vậy là 8–12% NH_4OH 2% và dung dịch $Co(NO_3)_2$ như trên, lại gạn dung dịch khỏi kết tủa qua ống xi phông và lặp lại động tác đó bốn lần nữa. Rồi rửa gạn kết tủa từ hai đến ba lần, lọc và rửa kết tủa với nước cho đến khi phản ứng trung tính. $Co(OH)_2$ thu được lắng xuống nhanh và dễ lọc.

Khi kết tủa một lần, phương pháp đó đã làm giảm hàm lượng niken từ 10–20 lần; cho nên khi dùng coban kim loại chứa 0,3% Ni sẽ thu được thành phẩm hạng *t.k.p.t không lẫn niken.* Nếu dùng kim loại chứa nhiều niken hơn, thì nhất thiết phải hòa tan $Co(OH)_2$ thu được vào HNO_3 và kết tủa lại lần thứ hai bằng amoniac như đã nói.

COBAN (II) NITRAT

Cobaltum nitricum *Cobalt nitrate* *Cobaltnitrat*

$Co(NO_3)_2.6H_2O$ TLPT 291,05

Tính chất

$Co(NO_3)_2.6H_2O$ là những hình lăng trụ màu đỏ hoặc là (khi kết tinh từ dung dịch quá bão hòa) những thỏi đơn tà, t.l. riêng 1,83. chảy rữa ngoài không khí ẩm. Khi giữ lâu trên H_2SO_4 sẽ mất một phân tử nước. Khi đun nóng sẽ nóng chảy ở gần 55°, rồi mất nước và cuối cùng phân hủy thành coban (II) oxyt COO.

Bảng 125 – *Độ tan của $Co(NO_3)_2$ trong nước*

t°C	$Co(NO_3)_2$ %	t°C	$Co(NO_3)_2$ %
18	49,7	70	64,9
55	61,7	91	77,2

Bảng 126 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $Co(NO_3)_2$*

$Co(NO_3)_2$ %	$d_4^{17,5}$	$Co(NO_3)_2$ %	$d_4^{17,5}$	$Co(NO_3)_2$ %	$d_4^{17,5}$
1	1,0092	14	1,1283	28	1,2928
2	1,0184	16	1,1490	30	1,3190
4	1,0368	18	1,1714	32	1,3472
6	1,0551	20	1,1936	34	1,3754
8	1,0729	22	1,2176	36	1,4049
10	1,0906	24	1,2416	38	1,4355
12	1,1094	26	1,2668	40	1,4662

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4528–50 thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 98,5% $Co(NO_3)_2.6H_2O$, thành phẩm hạng *tinh khiết* chứa ít nhất 97%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Co(NO_3)_2.6H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01

Clorua (Cl)	0,002	0,005
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01
Sắt (Fe)	0,0005	0,001
Niken (Ni)	0,02	0,2
Kẽm (Zn)	0,02	0,05
Kim loại nặng thuộc nhóm H_2S (qui rq Cu)	0,005	0,01
Kim loại kiềm và kiềm thổ (ở dạng sunfat)	0,005	0,3

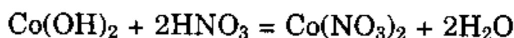
Bị chú: Thành phẩm chứa tối đa 0,005% Ni có tên là *"cobannitrat không lẫn niken"*.

Điều chế

Để điều chế thành phẩm hạng *"t.k.p.t, không lẫn niken"* thêm từng lượng nhỏ *(trong tủ hút)* cho đến hết 300*g* Co_2O_3 vào một dung dịch nóng (75–85°) chứa 525*ml* HNO_3 (*t.k.p.t,* t.l. riêng 1,4) trong 750*ml* nước. Lúc phản ứng yếu đi thì nhỏ 12–18*ml* fomalin vào (từng 2–3*ml* một): dung dịch dần dần trở nên trong suốt. Đun 30*ph* nữa, lọc và làm bay hơi nước lọc (trong tủ hút) đến khi suất hiện váng tinh thể. Làm lạnh 5–10°, lọc hút lấy tinh thể thoát ra, rửa với nước (40–50*ml*) và làm khô trong bát sứ hay bát thủy tinh đến khi nát vụn hoàn toàn, nâng dần nhiệt độ tới 35–45°. Lượng thu được gần 500*g*.

Axit hóa các dung dịch cái bằng axit nitric (15–20*ml* HNO_3 cho 1*l*), làm bay hơi và kết tinh như đã nói ở trên. Nếu các tinh thể thu được chưa tinh khiết, thì đem kết tinh lại với một lượng nước tương đương về trọng lượng. Lượng thu được 200–250*g*.

1. Cũng có thể điều chế thành phẩm *t.k.p.t không lẫn niken* như sau:



$$Co(OH)_2 + 2HNO_3 = Co(NO_3)_2 + 2H_2O$$

Điều chế kết tủa $Co(OH)_2$ hạng *t.k.p.t không lẫn niken* từ 150*g* Co (xem phương pháp dưới đây), hòa tan nó bằng HNO_3 (*t.k.h.h,* t.l. riêng 1,4). Rót axit vào phải từ từ, vừa khuấy cho đến khi có phản ứng axit yếu với congo (cả thảy 310–325*ml* axit). Đun dung dịch đến 70–80°, vừa khuấy vừa thêm 50*ml* H_2O_3 30% để phân hủy những lượng nhỏ $Co(OH)_3$ tạo ra, lọc nóng và

cho kết tinh ở nhiệt độ phòng. Lọc lấy các tinh thể, rồi không làm khô mà chuyển nhanh vào những lọc nút kín. Thu được gần 450*g* thành phẩm. Tận dụng dung dịch cái còn thu được một lượng tinh thể nữa.

COBAN (III) OXYT

Cobaltum oxydatum *Cabalt trioxide* *Cobaltioxyd*

Co_2O_3 TLPT 165,88

Tính chất

Co_2O_3 là chất bột màu nâu sẫm, t.l. riêng 5,18. Gần 600° chuyển thành Co_2O_3 ở 1300° phân hủy tiếp tạo ra 4CoO. Co_2O_3 và cuối cùng thành CoO.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

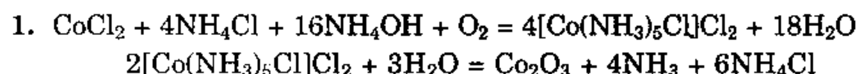
Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm Co_2O_3 (theo TCQG 4467–48) là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Lưu huỳnh tổng cộng (SO_4)	0,05	0,2
Sắt (Fe)	0,02	0,05
Niken (Ni)	0,1	0,5
Kim loại Kim loại kiềm và kiềm thổ (dạng sunfat)	0,3	1
Kim loại nặng thuộc nhóm H_2S (qui ra Cu)	0,05	0,1

Thành phẩm hạng *không lẫn niken* chỉ chứa tối đa 0,01% Ni.

Thành phẩm hạng "*không lẫn lưu huỳnh*" chỉ chứa tối đa 0,02% SO_4.

Điều chế


1. $CoCl_2 + 4NH_4Cl + 16NH_4OH + O_2 = 4[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + 18H_2O$

$$2[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + 3H_2O = Co_2O_3 + 4NH_3 + 6NH_4Cl$$

Tiến hành điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t không lẫn Ni và không lẫn S* như sau:

Đun cách thủy một bát sứ chứa 420*ml* axit clohydric *kỹ thuật*, cho 117*g* $Co(OH)_2$ hòa tan vào đó, thêm 300*g* NH_4Cl và 800*ml*

nước, rồi trung hòa bằng NH_4OH đến phản ứng axit yếu. Đun nóng dung dịch, thêm vào đó $BaCl_2$ 10% cho đến khi kết tủa hoàn toàn SO_4^{2-}, đun nóng khoảng 1 giờ để cách đêm. Lọc dung dịch vào bình dung tích 2*l*, thêm 400*ml* NH_4OH (t.l. riêng 0,91) và cho sục qua đó một dòng khí mạnh trong vòng 4–6 giờ để oxy hóa Co^{2+}; rồi thêm 60*ml* NH_4OH nữa, đun đến 80–95° và cho không khí sục qua ở nhiệt độ đó trong 1–1,5 giờ nữa. Sau đó chuyển dung dịch vào bát sứ, đun cách thủy 1 giờ, thêm 250*ml* HCl (*t.k.p.t,* t.l. riêng 1,19) và để cách đêm.

Lắc kết tủa coban cloropentaminoclorua hai lần với axit clohydric (*t.k.p.t,* 1 : 2), gạn, lọc hút và rửa với 25*ml* axit clohydric (1 : 2) nữa. Lượng amoniac thu đạt được gần 250*g*, (75%).

Đun đến sôi 1500–1600*ml* nước trong bát sứ, rồi thêm 180*ml* NH_4OH (*t.k.p.,* t.l. riêng 0,91) và 200*g* cloropentaminoclorua. Vừa khuấy vừa đun sôi mạnh hỗn hợp trong 10–15*ph*, rồi lọc, đun sôi nước lọc càng mạnh càng tốt cho đến khi đuổi hết amoniac (gần 4 giờ), phải thêm vào bát vài miếng sứ xốp để sôi đều.

Để yên cho kết tủa Co_2O_3 lắng xuống, gạn và rửa kết tủa 15 lần với nước cất nóng (cả thảy gần 500*ml*) cho đến khi trong nước rửa chỉ còn phản ứng rất yếu của Cl. Rồi thêm 100*ml* NH_4OH (*t.k.p.t,* t.l. riêng 0,91) khuấy trong vòng 1 giờ, thêm 200*ml* nước nóng và lại khuấy trong 30*ph*. Rửa với nước amoniac ba lần nữa. Cuối cùng lọc hút lấy kết tủa, sấy khô ở 80–100° và chuyển vào lọ đang nóng có nút nhám. Thành phẩm chứa ít hơn 0,0005% SO_4^{2-} và 0,01% Ni. Lượng thu được gần 80*g*.

2. Phương pháp khác dùng để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t không lẫn niken* như sau:

Cho $Co(OH)_2$ đã lọc, hạng *t.k.p.t không lẫn niken* vào một bát sứ và đem nung trong lò điện ở 350–370° trong khoảng 4–5*giờ*. Điều quan trọng là phải tuân theo chế độ nhiệt độ. Hiệu suất gần như định lượng.

COBAN (II) SUNFAT

Cobaltum sulfuricum *Cobalt sulfate* *Cabaltosulfat*

$CoSO_4.7H_2O$ TLPT 281,12

Tính chất

$CoSO_4.7H_2O$ là những tinh thể đơn tà màu hồng, bền khi để ngoài không khí, có t.l. riêng 1,924, đồng hình với sắt sunfat ($CoSO_4.7H_2O$). T chảy 96–98°. Khi đun nóng mất nước và trở nên đục, nhưng ngay cả khi nung đỏ cũng không phân hủy. Dễ tan trong nước và alcol metylic. $CoSO_4$ là chất bột tinh thể màu đỏ, tan rất chậm trong nước.

Bảng 127 – *Độ tan $CoSO_4$ trong nước*

t°C	$CoSO_4$ %	t°C	$CoSO_4$ %	t°C	$CoSO_4$ %
0	20,35	15	24,83	30	29,76
5	21,88	20	26,58	35	31,44
10	23,37	25	28,16	40	32,81

Bảng 128 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $CoSO_4$*

$CoSO_4$ %	d_4^0	$CoSO_4$ %	d_4^0	$CoSO_4$ %	d_4^0
1,21	1,0130	3,58	1,0390	5,81	1,0639
2,43	1,0261	4,71	1,0515	6,98	1,0763

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4462–48, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 95,5% $CoSO_4.7H_2O$, thành phẩm hạng *tinh khiết* chứa ít nhất 98,5%.

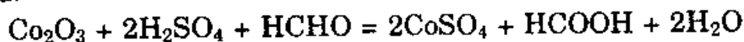
Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $CoSO_4.7H_2O$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,002	0,005
Sắt (Fe)	0,005	0,01

Kẽm (Zn)	0,02	0,1
Niken (Ni)	0,01	0,1
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Cu)	0,005	0,02
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dạng sunfat)	0,1	0,5

Điều chế

1. Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta dùng phương pháp sau:



$$Co_2O_3 + 2H_2SO_4 + HCHO = 2CoSO_4 + HCOOH + 2H_2O$$

Đun cách thủy một bát sứ trong tủ hút, rồi rót vào đó dung dịch chứa 200*ml* H_2SO_4 (*t.k.p.t,* t.l. riêng 1,84) trong 13*ml* nước, đun đến 90–98°, thêm 300*g* Co_2O_3 chia thành những lượng nhỏ.

Phản ứng lúc đầu rất mạnh. Khi đã trở nên êm dịu thì rót vào đó, mỗi lần 1–2*ml* fomalin, cho đến hết 27*ml*, khi đó dung dịch trở nên hoàn toàn trong suốt. Lọc, cô nước lọc cho đến khi tạo thành váng tinh thể và để nguội đến 5–10°, tán nhỏ những tinh thể lắng xuống, lọc hút và làm khô trên kính ở 35–40° cho đến khi thu được một chất nhỏ khối vụn (thỉnh thoảng cần xới trộn). Thu được 500–600*g* thành phẩm hạng *t.k.p.t* cô dung dịch cái (600–700*ml*) và cho kết tinh như đã nói ở trên. Đôi khi phải cho kết tinh lại tinh thể (200–300*g*) với một lượng nước gấp rưỡi, nhưng cả trong trường hợp đó thường cũng chỉ thu được thành phẩm hạng *tinh khiết*.

Để điều chế thành phẩm hạng *không lẫn niken* cần dùng Co_2O_3 *không lẫn niken.*

2. Để tinh chế thành phẩm *kỹ thuật,* người ta hòa tan 60*g* $CoSO_4.7H_2O$ trong 200*ml* nước, lọc, cô nước lọc cho đến khi tạo thành váng tinh thể, rồi vừa khuấy vừa nhúng vào nước lạnh. Lọc hút lấy các tinh thể và làm khô ngoài không khí. Cô tiếp tục dung dịch cái. Thu được 50–52*g* (80–85%).

2. Để điều chế $CoSO_4$ khan đem trộn một lượng muối ngậm nước ($CoSO_4.7H_2O$) vào amoni sunfat nóng chảy, rồi tách nước và $(NH_4)_2SO_4$ bằng cách nung cẩn thận.

CROM

Chromium *Chromium* *Chrom*

Cr TLPT 52,01

Tính chất

Crom là kim loại óng ánh cá cấu tạo tinh thể, màu xám, t.l. riêng 7,1, một phần gồm những khối hình thoi nhỏ. T chảy 1765°, T sôi gần 2200°. Crom điều chế bằng phương pháp nhiệt nhôm là một khối rắn óng ánh, có màu trắng xám. Ngoài không khí crom bị oxy hóa rất chậm, thậm chí cả khi nung đỏ cũng vậy. Tan trong axit clohydric cho thoát ra hydro; khi đun nóng tan trong H_2SO_4; HNO_3 ngay cả khi nóng và đặc cũng không tác dụng với crom, vì giống như sắt, khi crom trở nên thụ động.

Điều chế



1. $Cr_2O_3 + CrO_3 + 4Al = 3Cr + 2Al_2O_3$

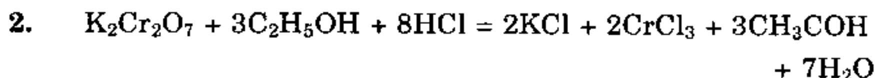
Trộn đều trong một cái chén có đế làm bằng MgO một hỗn hợp gồm 600*g* Cr_2O_3, 120*g* CrO_3 khô đã nghiền nhỏ và 270*g* bột nhôm (hoặc 60,9*g* Cr_2O_3, 240*g* canxi kim loại và 108*g* bột nhôm). Đặt chén vào trong hộp đựng cát rồi dọn những chất dễ cháy nằm ở bên cạnh đi, vì các mảnh nung nhỏ sẽ bắn tung tóe ra mọi phía đến 1*m* hoặc hơn nữa. Đốt hỗn hợp bằng một mồi châm làm bằng từ 20 đầu que diêm và một sợi dây magiê. Khi phản ứng mạnh đã kết thúc (đeo kính) và sau khi đã nguội người ta đập vỡ chén rồi chùi lớp xi bám vào cục crom.

Theo cách khác, đầu tiên người ta cho 10*g* CaF_2 bột vào một chén bằng đất sét cao 10*cm*, rồi sau đó cho một hỗn hợp đã trộn trước gồm 35*g* Cr_2O_3 25*g* $K_2Cr_2O_7$, và 20*g* bụi nhôm. Phủ hỗn hợp đó bằng một lớp mỏng chất cháy, khối chất cháy này điều chế bằng cách trộn cẩn thận (không được nghiền!) 5*g* Al với 15*g* bari peroxyt (BaO_2), cắm vào đó một bằng giấy có xanpêt[*] rồi đốt. Nếu không bốc cháy được thì tăng lượng chất cháy hoặc đun

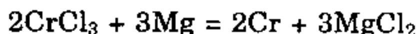
---

[*] Giấy lọc có tẩm dung dịch HNO_3 10% rồi sấy khô.

nóng chén trước đến 100–200°.



2. $K_2Cr_2O_7 + 3C_2H_5OH + 8HCl = 2KCl + 2CrCl_3 + 3CH_3COH + 7H_2O$



$2CrCl_3 + 3Mg = 2Cr + 3MgCl_2$

Hòa tan 100*g* $K_2Cr_2O_7$ vào trong một lượng nước tối thiểu, thêm 400*ml* axit clohydric (t.l. riêng 1,124), sau đó thêm từ từ 100*ml* rượu 80%. Sau khi thêm 160*g* KCl vào chất lỏng, lọc, cho bay hơi đến cạn, rồi khan hóa đã rắn bằng cách đun nóng nhẹ. Sau khi đã tách muối vừa thu được ra khỏi những tiểu phân màu lục, người ta trộn muối đó với 50*g* bột magiê, cho vào chén rồi nung đến nóng đỏ khoảng nửa giờ. Sau khi để nguội, đập vỡ chén, đánh sạch những tiểu phân màu lục ở trên bề mặt của khối vừa nóng chảy, rồi bỏ vào nước: khi đó khối chất sẽ phân thành bột nhỏ. Tinh chế bột này bằng cách dùng nước để rửa gạn. Đun sôi với HNO_3, rồi rửa gạn lần thứ hai, sau đó sấy khô trên bình cách thủy. Thu được 27*g*.

3. Cho dung dịch chứa 120*g* CrO_3, 1,5*g* $Cr_2(SO_4)$ và 4,4*g* $Cr(OH)_3$ trong 4*l* nước vào trong một cốc lớn; đun nóng hỗn hợp (khi đó $Cr_2(OH)_3$ tan hoàn toàn rồi điện phân.

Catôt là một sợi dây đồng nhúng ở giữa cốc, anốt là một ống xoắn bằng chì (ống sinh hàn) đựng nước chảy. Cường độ dòng điện là 0,1A, hiệu điện thế là 3,2*V*.

Tiến hành điện phân khoảng ba ngày không cần khuấy chất điện giải, sau đó tách lớp crom ra, đun nóng nó trong chân không ở 600° để đuổi H_2. Crom thu được có màu thép xám, rất tinh khiết.

CROM (II) CLORUA

Chromium bichloratum	*Chromous chloride*	*Chromchlorur Chromochlorid*

A. Crom (II) clorua khan

$CrCl_2$ TLPT 122,92

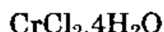
Tính chất

$CrCl_2$ là những tinh thể hình kim óng ánh, không màu, có t.l. riêng 2,75. T chảy 824°. Tan trong nước không có oxy, cho màu chàm. Ở ngoài không khí dung dịch hút oxy rất mạnh và có màu lục, màu này phụ thuộc vào lượng cromyl clorua hòa tan.

Điều chế

Dùng hydro tuyệt đối khô không lẫn O_2 để khử $CrCl_3$ khan. Quá trình khử tiến hành ở 420° cho đến khi thu được chất bột trắng xám. Làm nguội thành phẩm trong dòng hydro, cho vào ampun, rồi hàn lại ngay tức khắc.

B. Hydrat crom (II) clorua


$CrCl_2.4H_2O$ TLPT 194,99

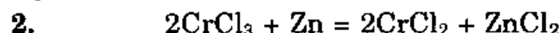
Tính chất

$CrCl_2.4H_2O$ là những tinh thể trong suốt màu chàm, dễ bị oxy hóa khi có oxy.

Điều chế

1. 
$$Cr(CH_3COO)_2 + 2HCl = CrCl_2 + 2CH_3COOH$$

Hòa tan crom (II) axetat trong một tương axit clohydric bốc khói, làm lạnh đến 0° rồi thêm 1–1,5 thể tích axit clohydric bốc khói (hay bão hòa dung dịch bằng HCl tinh khiết không chứa oxy). Lọc các tinh thể $CrCl_2.4H_2O$ rơi xuống rồi sấy khô trong khí quyển N_2.

2. 
$$2CrCl_3 + Zn = 2CrCl_2 + ZnCl_2$$

Muốn điều chế dung dịch $CrCl_2$ người ta dùng kẽm hạt để khử dung dịch $CrCl_3$. dung dịch này có chứa một lượng lớn axit clohydric và vừa khử vừa lắc nó ở trong một bình đậy hờ, cho đến khi dung dịch có màu xanh lam. Vì dung dịch hấp thụ oxy rất nhanh, nên phải giữ nó dưới một lớp ét xăng mỏng. Nhưng ngay cả khi bảo quản bằng cách đó dung dịch vẫn dần dần bị oxy hóa.

CROM (III) CLORUA

Chromium chloratum	*Chromic chloride*	*Chromchlorid Chromiclorid*

A. Crom (III) clorua khan

$CrCl_3$ TLPT 158,38

Tính chất

$CrCl_3$ là những tinh thể hình lá rất óng ánh, màu tím thuộc hệ lục phương, t.l. riêng 2,9, T chảy gần 1150°. Hầu như không tan trong nước, tạo thành dung dịch màu lục khi đun sôi lâu; chuyển thành Cr_2O_3 khi nung nóng đỏ ngoài không khí, bị thăng hoa trong dòng khí clo.

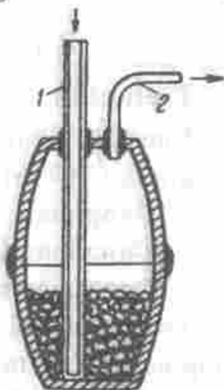
Điều chế



1. $Cr_2O_3 + 3Cl_2 + 3C = 2CrCl_3 + 3CO$

Trộn 125*g* Cr_2O_3 ướt với 50*g* bồ hóng và hồ tinh bột đặc, từ chất bột nhão đó, người ta viên thành những cục có đường kính 10–15*mm*. Sấy khô những cục đó bằng cách nung nóng nhẹ, cho chúng vào chén rồi đổ đầy bột than lên trên.

Dùng nắp sắt đậy chén thật chặt lại, rồi nung 15*ph* trên ngọn đèn khí thật mạnh, hoặc ở trong lò nung chén (cao hơn 1100°). Sau khi đã nguội, người ta tách bụi than khỏi các cục rắn, xếp các cục này vào một cái chén khác có cùng kích thước, ở đáy chén có khoét hai lỗ. Một lỗ cắm một ống sứ 1, ống sứ được cắm đến gần đáy chén dưới: lỗ kia cắm một ống thủy tinh ngắn uốn cong 2 (*h. 26*).



Hình 26. Dụng cụ để điều chế $CrCl_3$ khan

1. Ống dẫn khí clo;
2. Ống dẫn nước.

Dùng dây amiăng quấn quanh cả hai ống làm sao cho những ống được cắm vào hoàn toàn chặt. Muốn cho hai mép chén úp lại thật khít và thật chặt, người ta cho vào giữa chúng một băng giấy amiăng, dùng dây amiăng quấn thật cẩn thận, trát một lớp thủy tinh lỏng rồi đem sấy khô.

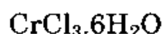
Đặt chén vào lò nung chén, đậy lò bằng hai tấm thép tây dày có những lỗ khoét nửa vòng tròn như thế nào để chén nằm bên trên nhô ra ngoài lò. Đầu tiên đun nóng dụng cụ trong dòng khí

CO_2 đến khi xuất hiện những vết hơi nước trong ống thủy tinh. Lúc đó mới nâng cao nhiệt độ lên đến chừng nào có thể được, rồi cho clo đi vào theo ống 1. Lượng clo dư đi ra ngoài theo ống 2 và bị hấp thu bằng dung dịch NaOH.

Sau khi để nguội thì ở chén nằm trên thu được $CrCl_3$ vừa thăng hoa dưới dạng những tinh thể óng ánh màu tím không tan trong nước. Rửa nhanh $CrCl_3$ bằng nước sấy khô 100°.

2. Nên nung Cr_2O, ở nhiệt độ 850–950° (không được cao hơn) trong dòng khí CO và Cl_2. Cũng có thể đun nóng hỗn hợp gồm hai phần t.l. riêng Cr_2O_3 và một phần t.l. riêng than động vật trong dòng khí clo.

B. Hydrat crom (III) clorua


$CrCl_3.6H_2O$ TLPT 266,48

Tính chất

Người ta phân biệt ba dạng hydrat crom clorua có công thức chung là $CrCl_3.6H_2O$:

Dạng màu lục thẫm – $[CrCl_2(H_2O)_4]\,Cl.2H_2O$

Dạng màu lục sáng – $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2.H_2O$

Dạng màu tím – $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$

Trong dung dịch nước, tất cả ba dạng đều biến thành một hỗn hợp gồm dạng màu lục thẫm và dạng màu tím. Bước chuyển đó kéo dài từ 10 đến 40 ngày tùy thuộc vào các điều kiện bên ngoài. Ở 25°, sau 14–15 ngày các dung dịch đều có chứa 42% dạng màu tím và gần 58% dạng màu lục thẫm.

Bảng 129 – *Tỷ trọng của dung dịch nước $CrCl_3$*

$CrCl_3$ %	d_4^{18}		$CrCl_3$ %	d_4^{18}	
	dạng màu tím	dạng màu lục thẫm		dạng màu tím	dạng màu lục thẫm
1	1,0076	1,0071	8	1,0724	1,0691
2	1,0166	1,0157	10	1,0917	1,0876
4	1,0349	1,0332	12	1,1114	1,1065
6	1,0535	1,0510	14	1,1316	

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $CrCl_3.6H_2O$ (Theo TCQG 4473–48) như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,03
Sunfat (SO_4)	0,05	0,2
Sắt (Fe)	0,002	0,005
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	0,2	0,5

a) Dạng màu lục thẫm

Tính chất

Dạng màu lục thẫm là những tinh thể màu ngọc bích, tan trong nước (dung dịch có màu lục chàm) và trong axeton, không tan trong HCl đặc. T chảy 83°.

Điều chế

Hòa tan chất bột nhão crom hydroxyt đã được phân tích trước vào trong axit clohydric (t.l. riêng 1,19), cứ có 100*g* Cr_2O_3 trong chất bột nhão thì cần lấy 350*ml*. Một vài giờ sau khi hòa tan đem lọc hút dung dịch qua vải trên phễu Busne. Làm bay hơi nước lọc trên nồi cách thủy cho đến khi còn 1/3 thể tích (chất lỏng phải đậm đặc lại) rót qua một bình thủy tinh đã được ướp lạnh bằng nước đá. Dùng hydro clorua đã cho đi qua bình chứa H_2SO_4 đặc và ống chữ U chứa $CaCl_2$ để bão hòa chất lỏng đó. Đầu cuối cùng dẫn HCl phải lọc ra như cái phễu để những tinh thể $CrCl_3.6H_2O$ không bịt chặt ống. Cho HCl đi qua đến khi dung dịch đặc lại và có những tinh thể rơi xuống.

Để hỗn hợp một ngày một đêm nữa ở trong nước đá đến khi kết tinh xong.

Lọc hút cẩn thận các tinh thể để tách ra rồi để sấy khô giữa 30 và 40° (ở nhiệt độ cao hơn các tinh thể sẽ chảy rữa ra). Cất chữ các tinh thể khô trong những lọ có nút nhám. Cứ 100*g* Cr_2O_3 thu được 350*g* thành phẩm.

b) Dạng màu lục sáng

Tính chất

Dạng màu lục sáng là những tinh thể màu lục sáng rất háo nước, dễ tan trong nước khó tan trong rượu. Không tan trong axeton, ete và axit clohydric đặc.

Điều chế

Đun sôi khoảng 10*ph* nội dung chứa 13,4g $CrCl_3.6H_2O$ dạng màu lục thẫm trong 18ml nước, để nguội đến 8 – 10^0 ở nhiệt độ đó dùng hyđro clorua để bão hoà dung dịch. Lọc dung dịch, rót nó vào trong 200*ml* ete đã bão hoà bằng HCl ở 10^0. Sau khi để lắng vài ba giờ, người ta tách muối vừa rơi xuống ra rồi dùng ete đã bão hoà bằng HCl để rửa nó.

c) Dạng màu tím

Tính chất

Dạng màu tím là chất bột tinh thể màu tím xám, rất háo nước. T chảy là 95^0. Không tan trong axeton. Tan trong nước, cho màu lục tím mờ.

Điều chế

Đun sôi khoảng nửa giờ một dung dịch chứa 50*g* dạng màu lục thẫm trong 50*ml* nước ở trong bình cầu có ống sinh hàn ngược. Sau đó ướp lạnh bằng một hỗn hợp sinh hàn rồi bão hòa bằng hydro clorua. Sau đó bỏ dung dịch bỏ dung dịch màu lục chàm đi, người ta rửa các tinh thể còn lại bằng axit clohydric t.l. riêng 1,20, lọc hút trên amiăng rồi ép trên một tấm làm bằng đất sét; cuối cùng nghiền các tinh thể với axeton, lọc và rửa bằng axeton cho đến khi nước lọc không còn màu lục.

Sau khi làm bay hơi axeton, hòa tan sản phẩm trong 20*ml* nước, lọc, rồi lại cho bão hòa bằng hydro clorua.

Lọc hút các tinh thể tách ra sau khi đã để lắng dung dịch trong nước đá ở trên vải, rửa bằng axeton rồi sấy khô ở trên tấm sứ trong bình phòng ẩm chứa H_2SO_4. thu được 12*g*.

CROM (III) HYDROXYT

Chromium oxydatum hydricum *Chromic hydroxide* *Chrom hydroxyd*

$Cr(OH)_3$ TLPT 103,03

Tính chất

$Cr(OH)_3$ là chất bột vô định hình màu lục xám hoặc lam xám, t.l. riêng 2,9, không tan trong nước (TT = 1.10^{-30} ở 25°). Thường thường sản phẩm vừa điều chế bị hydrat hóa rất mạnh và ứng với công thức $Cr(OH)_3.xH_2O$ (x = 2–4), sau khi để trên H_2SO_4 sẽ chuyển thành dihydrat, còn sau khi sấy ở 100° chuyển thành $Cr(OH)_3$.

Cao hơn 100°, phân hủy thành Cr_2O_3 và nước, tiếp theo đó khối chất bị nung nóng đỏ và có màu lục thẫm, lúc bấy giờ nó mất khả năng hòa tan trong các axit. Có tính chất lưỡng tính và đối xử như là axit rất yếu $HCrO_2$ (nghĩa là $Cr(OH)_3 - H_2O$) với hằng số phân ly $K = 9.10^{-16}$ ở 25°.

Tan trong kiềm, tạo thành cromit.

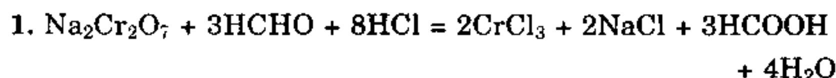
Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

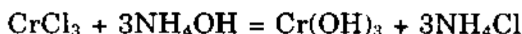
Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Cr(OH)_3$ *tinh khiết* (Theo TCQG 4196–48) như sau (%):

Chất không tan trong axit clohydric	0,05
Clorua (Cl)	0,01
Sunfat (SO_4)	0,2
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng các sunfat)	0,3
Sắt (Fe)	0,003

Lượng hao hụt khi nung không được ít hơn 45,3% và không được lớn hơn 57%. Hàm lượng Cr_2O_3 phải không được ít hơn 43% và không được lớn hơn 54%.

Điều chế


1. $Na_2Cr_2O_7 + 3HCHO + 8HCl = 2CrCl_3 + 2NaCl + 3HCOOH + 4H_2O$


$CrCl_3 + 3NH_4OH = Cr(OH)_3 + 3NH_4Cl$

Muốn điều chế thành phẩm dùng làm thuốc thử, người ta hòa tan 100*g* natri dicromat(*) trong 270–300*ml* nước, rồi đem lọc. Đun nóng dung dịch trong suốt đến 60° trong bát sứ *(trong tủ hút)*, thêm 100*ml* axit clohydric (*tinh khiết*, t.l. riêng 1,19) và sau khi khuấy người ta cho thêm từng lượng nhỏ một hỗn hợp điều chế trước gồm 50*ml* fomalin 32–35% và 60*ml* axit clohydric (t.l. riêng 1,19).

Phản ứng khử tiến hành rất mạnh và nếu thêm nhanh fomalin thì chất lỏng sẽ bắn tóe ra, màu nâu của dung dịch ở cuối phản ứng sẽ chuyển thành màu lục chàm thẫm ($CrCl_3$). Cần phải kiểm tra xem phản ứng đã hoàn toàn chưa; muốn vậy, người ta đun nóng một vài mililít dung dịch, thêm NH_4OH cho đến khi có mùi nhẹ (**) và sau khi đun sôi người ta để yên cho $Cr(OH)_3$ kết tủa.

Nếu dung dịch ở trên kết tủa không có màu vàng thì quá trình khử chưa kết thúc.

Động tác tiếp theo là phải chuyển $CrCl_3$ thành $Cr(OH)_3$.

Muốn vậy, pha loãng dung dịch 200*ml* nước cất, sau khi đun đến sôi cho thêm từng lượng nhỏ NH_4OH (*tinh khiết*, t.l. riêng 0,91) vào đến có mùi nhẹ (hết gần 190*ml*). Khi để kết tủa cần phải theo dõi xem lượng NH_4OH đã đủ chưa (dung dịch ở trên $Cr(OH)_3$ đã lắng phải có màu tím nhạt). Nếu điều chế được kết tủa đặc và dính thì cần phải thêm một lượng NH_4OH nào đấy nữa vào.

Sau khi kết tủa xong $Cr(OH)_3$, người ta chuyển nó lên giấy lọc rồi rửa một vài lần với nước cất nóng để đuổi các muối tan. Sau

---

(*) Natri dicromat phải không chứa được ít hơn 90% $Na_2Cr_2O_7$ và không được nhiều hơn 1% Na_2SO_4, nếu nguyên liệu không thoả mãn những yêu đó, thì người ta điều chế một dung dịch $Na_2Cr_2O_7$ bão hoà ở 15–20% như thế nào để một phần muối còn lại không bị hoà tan. Trong những điều kiện đó, hầu hết tất cả Na_2SO_4 sẽ còn lại ở trong kết tủa. Pha loãng 160g dung dịch đó bằng 240ml nước.

(**) Nếu lấy dư NH_4OH, thì nó sẽ hoà tan một phần $Cr(OH)_3$ và cho dung dịch màu tím.

khi chất lỏng đã chảy hết, đem chuyển kết tủa vào bình có dung tích 2–3l rồi rửa với nước cất, (hoặc với nước máy đã lọc). Mỗi lần rửa đều phải thêm 10–15ml NH_4OH vào nước rửa. Tiến hành rửa, lắc kết tủa với nước và sau khi đã để lắng, người ta dùng ống xi–phông để hút nước ra. Sau khi rửa từ 10–15 lần, chuyển kết tủa vào cốc sứ, rửa thêm một vài lần bằng cách đun dung dịch đến sôi với nước cất. Muốn biết khi nào rửa xong thì hòa tan mẫu kết tủa trong HNO_3 thêm $AgNO_3$ vào; nếu không có vẩn đục (agCl) thì sản phẩm coi như được rửa sạch[*].

Khi đó chuyển $Cr(OH)_3$ lên giấy lọc rồi để cho nước rửa chảy hết. Chuyển kết tủa ướt sang bát sứ hoặc bát thủy tinh rồi sấy khô ở 40–60°, thường xuyên trộn đều. Nghiền nhỏ sản phẩm đã sấy khô trong cối và dùng cái rây có nắp đậy để rây $Cr(OH)_3$ (khô bốc bụi rất mạnh).

Hydrat vừa điều chế được không phải ứng với công thức $Cr(OH)_3$ mà ứng với công thức $Cr(OH)_3.x\ H_2O$ (x = 2–4). Thu được gần 100g.

2. Vừa khuấy mạnh vừa rót từng giọt cho đến hết 2,5l NH_4OH 0,1N vào 5l dung dịch $Cr(NO_3)_3$ 0,1N (dùng máy khuấy tốt hơn). Tiếp tục khuấy trong vòng 2 giờ thì kết tủa $Cr(OH)_3$ sẽ bị mất (bị pepti hóa bởi muối crom hóa trị ba). Khi đó, rót thêm từ 2,5l NH_4OH 0,1N nữa, kết tủa $Cr(OH)_3$ vừa rơi xuống dễ dàng tách khỏi NO_3^- bằng cách rửa. Sấy khô thành phẩm đã rửa sạch ở gần 100°.

CROM (III) NITRAT

Chromium nitricum *Chromic nitrate* *Chromnitrat oxyd*

$Cr(NO_3)_3.9H_2O$ TLPT 400,18

(*) D.N.Phinkelschâyno cho rằng không thể rửa $Cr(OH)_3$ hoàn toàn sạch Cl^-, ông đề nghị dùng fomalin trong dung dịch axit nitric để khử, đuổi trước tạp chất Cl^- trong $Na_2Cr_2O_7$ bằng cách thêm một lượng $AgNO_3$ đã tính trước.

Tính chất

$Cr(NO_3)_3.9H_2O$ là những tinh thể màu tím, rất dễ tan trong nước và trong rượu. T chảy 39,6°.

Bảng 130 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $Cr(NO_3)_3.9H_2O$*

$Cr(NO_3)_3$ %	d_4^{18}	$Cr(NO_3)_3$ %	d_4^{18}	$Cr(NO_3)_3$ %	d_4^{18}
1	1,0073	12	1,1027	22	1,2020
2	1,0155	14	1,1214	24	1,2236
4	1,0322	16	1,1407	26	1,2459
6	1,0492	18	1,1606	28	1,2690
8	1,0666	20	1,1810	30	1,2929
10	1,0844				

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ như sau (Theo TCQG 4471–48 (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,03
Clorua (Cl)	0,005	0,01
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01
Sắt (Fe)	0,005	0,01
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	0,2	0,5

Điều chế

1. Muốn điều chế thành phẩm *t.k.p.t* người ta áp dụng phương pháp sau đây:

Chế hóa chất bột nhão chứa 100*g* $Cr(OH)_3$ (xem cách điều chế) trong bát sứ với 280*ml* HNO_3 (*tinh khiết,* t.l. riêng 1,4), khuấy đều. Lọc dung dịch vừa thu được, làm bay hơi nước lọc trên nồi cách thủy ở 50–60° đến khi đạt được t.l. riêng 1,4, thêm 50*ml* HNO_3 (t.l. riêng 1,4) và để yên một đêm chỗ lạnh (với nhiệt độ thấp hơn 0°)

để kết tinh(*). Nếu không kết tinh được, thì thêm 20–30*ml* HNO_3 nữa và cho một tinh thể nhỏ $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ vào để làm mầm.

Rót bỏ chất lỏng đi, lọc hút các tinh thể, sấy khô ngoài không khí cho đến mất mùi HNO_3 rồi đóng vào lọ có nút nhám. Cô nước cái cho đến t.l. riêng 1,4, thêm 10–20*ml* HNO_3 (t.l. riêng 1,4) rồi làm lạnh. Lượng tổng cộng thu được 370–400*g*.

2. Rót 260*ml* HNO_3 (*tinh khiết*,t.l. riêng 1,3–1,4) vào 100*g* CrO_3 (*tinh khiết*) rồi thử hỗn hợp cẩn thận bằng đường hoặc tinh bột, thêm chất khử cho đến khi xuất hiện màu vàng bền của các nitơ oxyt.

Thêm HNO_3 (120–200*mli đối với 1l dung dịch*) vào dung dịch đã được làm lạnh, để yên một ngày đêm để cho kết tinh. Lọc hút các tinh thể $Cr(NO_3)_3.9H_2O$, sấy khô trong dòng không khí khô ở nhiệt độ không được cao.

CROM (III) OXYT

Chromtum oxydatum *Chromic oxide* *Chromoxyd*
Chromioxyd

Cr_2O_3 TLPT 152,02

Tính chất

Cr_2O_3 là chất bột màu lục thẫm, t.l. riêng 5,21, không tan trong các axit và kiềm. T chảy 2140°. Có tính từ.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT LKM 1273–43, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99% Cr_2O_3.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm Cr_2O_3 như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Anhydrit cromic	0,005	0,01
Sunfat (SO_4)	0,02	0,05

(*) Có thể điều chế được các thể tích lớn hơn, nhưng với hiệu suất thấp hơn, khi chưng bay hơi dung dịch đến t.l.riêng 1,3.

Điều chế



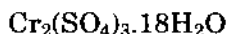
$$8K_2Cr_2O_7 + C_{12}H_{22}O_{11} = 8Cr_2O_3 + 8K_2CO_3 + 4CO_2 + 11H_2O$$

Trộn cẩn thận 200*g* $K_2Cr_2O_7$ đã nghiền nhỏ với 32*g* đường bột. Để hỗn hợp trên một tấm sắt và đặt trong tủ hút, thêm vài ba giọt rồi đun nóng thật cẩn thận. Phản ứng khi xảy ra rất mạnh. Sau khi đã nguội, người ta châm chiết khối chất bằng nước có thêm một lượng nhỏ Ch_3COOH, rồi rửa kết tủa cho đến khi nước rửa có màu hơi àng. Sau đó sấy khô Cr_2O_3 ở 120° rồi nghiền nhỏ.

Thu được 100*g* (98%).

CROM (III) SUNFAT

Chromium sulfuricum *Chromic sulfat* *Chromisulfat*
Chromsulfat



$Cr_2(SO_4)_3.18H_2O$ TLPT 716,51

Tính chất

$Cr_2(SO_4)_3.18H_2O$ là những tinh thể nhỏ, màu tím thuộc hệ lập phương, t.l. riêng 1,86, tan trong nước, không tan trong rượu. Khi đun nóng đến 70°, dung dịch sunfat màu tím nhanh chóng chuyển thành màu lục.

Thành phẩm sấy khô ở 100° có chứa từ 5–6 phân tử nước; nước bị mất hoàn toàn chỉ khi nung nóng đỏ.

Bảng 131 – *Tỷ trọng các dung dịch $Cr_2(SO_4)_3$*

$Cr_2(SO_4)_3$ %	d_4^{15}		$Cr_2(SO_4)_3$ %	d_4^{15}	
	dạng màu tím	dạng màu lục		dạng màu tím	dạng màu lục
1	1,0091		18	1,1966	1,1851
2	1,0191	1,0172	20	1,2218	1,2091
4	1,0395	1,0358	22	1,2479	1,2339
6	1,0604	1,0551	24	1,2750	1,2594
8	1,0817	1,0751	26	1,3032	1,2856
10	1,1034	1,0958	28	1,3325	1,3125

12	1,1257	1,1172	30	—	1,3401
14	1,1486	1,1392	35	—	1,4123
16	1,1722	1,1618	40	—	1,4893

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4472–48, thành phẩm phải chứa 20,7–21,0% Cr và 53,7–57,6% SO_4.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Cr_2(SO_4)_3.6H_2O$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,01	0,02
Clorua (Cl)	0,005	0,005
Kim loại kiềm (dưới dạng sunfat)	0,1	0,3
Sắt (Fe)	0,003	0,006

Điều chế

1. Cho bột nhão $Cr(OH)_3$ (chứa 160*g* $Cr(OH)_3$ khô) vào trong bát cỡ 1*l* rồi vừa khuấy vừa rót từ từ 210*ml* H_2SO_4, t.l. riêng 1,61. để hỗn hợp 2–3 giờ ở 70°, thỉnh thoảng khuấy, thêm nước bù cho lượng nước đã bay hơi, lọc hút dung dịch nóng (ở 70°) qua giấy lọc hai lần.

Làm bay hơi nước lọc đến đặc sệt. Phết chất đặc sệt này lên các tấm kính thành một lớp dày 3*mm* (gần $1kg/m^2$) rồi giữ nhiệt độ 80° cho đến khi khô hoàn toàn. Các tinh thể crom sunfat hình tấm óng ánh màu lục thẫm khi đã khô đã tách rơi khỏi kính. Thu được 400*g* sản phẩm.

2. Muốn điều chế thành phẩm *t.k.p.t*, người ta hòa tan 125*g* phèn crom kali tinh khiết (*t.k.p.t*) vào 730*g* H_2SO_4 30% (*t.k.p.t*). để tách một lượng nhỏ phèn không tan, lọc dung dịch qua giấy lọc vào một cốc thủy tinh lớn hoặc một cốc sứ lớn dung tích 1,2–1,5*l* đã được ướp lạnh bằng nước đá.

Từ phễu nhỏ giọt chứa 320*ml* H_2SO_4 (*t.k.p.t*, t.l. riêng 1,84), người ta nhỏ chậm từng giọt dung dịch đã được khuấy đều (tốt hơn hết nên dùng nhiệt độ càng thấp thì thu được sản phẩm.

Sau khi đã thêm hết tất cả axit, khuấy đều kết tủa crom sunfat màu tím vừa rơi xuống, để lắng rồi lọc trên phễu Busne (đáy phễu được phủ bằng một lớp sợi amiăng dài). Lọc hút thật mạnh, rửa bằng rượu tuyệt đối cho đến khi nước rửa chảy xuống không có màu. Lúc đó hút thật mạnh một lần nữa, sấy khô thành phẩm trên các tấm giấy da cừu ở nhiệt độ phòng cho đến khi hết mùi rượu rồi đóng vào lọ có nút nhám.

Thu được 50–55g (65%).

DIATOMIT

Tính chất

Diatomit là những vỏ silic của các vi sinh vật diatom (tới 3 triệu trong 1cm^3). T.l. riêng 2,1–2,2. diatomit có khả năng hấp thụ lớn và là những chất dùng làm màng lọc vô cùng quý giá. Chẳng hạn, sữa chứa những hạt mỡ đường kính 0,004*mm* khi lọc qua diatomit sẽ cho nước lọc trong suốt.

Điều chế

Bỏ vào bát sứ dung tích 0,5*l* 90*g* bột diatomit, thêm 100*ml* axit clohydric kỹ thuật, t.l. riêng 1,19 và vừa đun vừa khuấy trong 1 giờ. Rồi thêm 100–150*ml* nước và lọc, loại bỏ kết tủa nặng của cát. Dùng nước rửa bột mịn diatomit và lắp lại quá trình dễ chế biến bằng axit clohydric bốn lần nữa, trong hai lần chế biến sua cùng tiến hành bằng axit clohydric hạng tinh khiết bằng nước cất.

Lọc lấy kết tủa, rửa sáu lần bằng nước cất (mỗi lần 150*ml*), đem sấy và nung ở 800–900° trong vòng hai giờ, thu được 40–45*g*.

ĐÁ BỌT DÙNG TRONG PHÒNG THÍ NGHIỆM

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT BHC 3421–52, Lượng tạp chất tối đa cho phép trong đá bọt như sau (%):

Chất không tan trong HCl	0,4
Clorua	0,01
Sắt	0,05

Điều chế

1. Cho 200*g* đá bọt nghiền thành bột vào lọ, thêm 500–600*ml* nước, lắc mạnh và để yên 1 giờ. Khi đó hỗn hợp phân lớp: một lớp chứa các tiểu phân khoáng sảng nặng có màu xám thẫm và lớp sáng chứa đá bọt nhẹ. Tách lớp này và lại lắc với nước (nếu lại có lớp các tiểu phân nặng thì tách bỏ nó đi).

Rót ngập đá bọt 80*ml* cường thủy (điều chế từ axit clohydric và axit nitric kỹ thuật). Sau 1–1,5 giờ, thêm 100–200*ml* nước, để yên, tách bỏ dung dịch và lại xử lý bằng cường thủy lần nữa. Sau đó, rửa hai lần với nước lạnh và sử lý bằng axit clohydric (*t.k*) trong cùng một điều kiện như xử lý bằng cường thủy.

Rửa năm lần với nước cất nóng cho đến khi loại hết Fe^{3+} và Cl^-, rồi đặt trên vải lọc để cho chất lỏng chảy xuống hết.

Sấy khô đá bọt và nung hai giờ ở 450°. Ở nhiệt độ cao hơn đá bọt thu được có màu đỏ vàng. Thu được 125–130*g*.

2. Muốn tinh chế đặc biệt (cần khi dùng đá bọt làm chất xúc tác trong một số trường hợp), trước khi rửa, người ta nung đá bọt cục trong tủ hút, trong lò ống có dòng clo đi qua ở 300° (tốc độ clo 100–150cm^3/ph). Tiến hành clo hóa trong vòng bốn giờ, vừa từ từ tăng nhiệt độ lên đến 900°. Sau đó ngừng cho clo đi qua, mở ống, nung đá bọt lần nữa trong 20–30*ph* và để nguội. Cứ 100*g* thu được 70–73*g* sản phẩm đã nung kỹ. Sau đó chuyển đá bọt vào chén, thêm 700–800*ml* axit clohydric (t.l. riêng 1,19) và đun sôi trong tủ hút 40–50*ph*. Xử lý lại bằng axit lần nữa. Sau đó rửa sản phẩm bốn lần với nước cất, sấy khô và nung hai giờ ở 800–900°. Hàm lượng SiO_2 trong thành phẩm là 72,7–74,4%.

ĐỒNG

Cuprum *Copper* *Kupfer*

Cu TLNT 63,54

Tính chất

Cu là loại màu đỏ hơi hồng, rất mềm và dẻo, có t.l. riêng 8,83. T chảy 1083°, T sôi 2360°. Bền khi để ngoài không khí; đồng kim loại nung đỏ mạnh ngoài không khí sẽ cháy.

Không tan trong các axit clohydric và sunfuric loãng, tan trong HNO_3 và các axit clohydric và sunfuric đặc (trong HCl phải có platin). Tan chậm trong NH_4OH khi có không khí.

Keo đồng là chất bột đen mịn, tan một ít trong nước, tạo thành dung dịch màu đen đỏ nhạt. Khi có không khí, bề mặt của nó liền có màu lục sáng.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 1124–41, đồng kim loại điện phân hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99,95% Cu, còn hạng *t.k.* ít nhất 99,90%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng đồng điện phân thuốc thử khác nhau là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Bitmut (Bi)	0,002	0,002
Antimon (Sb)	0,002	0,002
Asen (As)	0,002	0,002
Sắt (Fe)	0,005	0,005
Niken (Ni)	0,002	0,002
Chì (Pb)	0,005	0,005
Thiếc (Sn)	0,002	0,002
Lưu huỳnh (S)	0,005	0,005
Kẽm (Zn)	0,005	0,005
Oxy (O)	0,02	0,08

Chú ý: Hàm lượng Ag và Au tối đa là 0,002% (qui ra hàm lượng đồng).

A. Bột đồng

Điều chế

Ngoài thị trường có bán dây đồng thuộc loại đồng điện phân tinh khiết. Tuy nhiên đối với một số mục đích cần có bột đồng muốn điều chế nó làm như sau:

1. Người ta thêm bụi kẽm (không được chứa tạp chất không tan trong HCl 10%) đã rây qua cái dây mịn vào dung dịch $CuSO_4$ (*t.k*) bão hòa, lạnh chứa trong chén sứ. Ngừng thêm Zn khi dung dịch được đun nóng lên 80° mà còn có màu lam nhạt (10–15*g* Zn bụi đối với 100*ml* dung dịch). Thu được bột đồng rất nhỏ. Nó lắng xuống đáy thành lớp đỏ sẫm nặng.

Sau khi rửa gạn hết sức cẩn thận, người ta vừa khuấy vừa thêm axit clohydric 10% (*t.k*) vào kết tủa cho đến khi ngừng sôi sùng sục để loại hết các dấu vết của kẽm (là tạp chất luôn luôn có mặt). Lại rửa gạn kết tủa, để yên và rửa trên phễu cho đến phản ứng trung tính. Để cho bột không bị kết dính và giữ được dạng vụn cũng như một bề mặt lớn, người ta không sấy khô nó mà dùng dưới dạng bột nhão. Vì kim loại dưới dạng như vậy không thể tránh khỏi bị oxy hóa, nên người ta bảo quản nó trong bình đậy thật kín.

Thành phẩm thu được hoàn toàn thích hợp cho phản ứng diazo hóa.

2. Trộn đều 100*g* $CuCl_2.2H_2O$ (*t.k*) với 15*g* bột nhôm thô và lượng nhỏ nước rồi khuấy, cuối phản ứng thêm một ít nước nữa. Khi chất lỏng trên kết tủa mất màu và trong suốt, thì loại bỏ những hạt nhôm thô còn thừa, phần còn lại rửa gạn bằng nước lọc hút.

Chuyển bột nhão thu được vào bình có lắp máy khuấy có bầu ngưng bằng nước hay bằng thủy ngân đổ vào 100*ml* HCl 20% (*t.k*), đuổi không khí ra bằng hydro và vừa khuấy vừa đun nóng cho đến khi nhôm còn lại không tan nữa. Để nguội, rửa gạn kết tủa cho đến khi phản ứng axit, để yên, rửa với rượu và ête, rồi đầu tiên phơi khô ngoài không khí và cuối cùng đun nhẹ trong dòng hydro.

3. Muốn điều chế bột đồng thật mịn, người ta khử CuO bằng hydro. Muốn thế, cho bột CuO vào giữa ống có bầu tròn và cho hydro đi qua để đuổi hết không khí ra. Sau đó, vẫn tiếp tục cho hydro đi qua, đồng thời từ từ đun nóng ống đến 135–150° cho đến khi CuO đen hoàn toàn chuyển thành bột đồng hồng. Khi đó ngừng nung và làm nguội ống bằng dòng hydro. Nên khử CuO bằng hydro trong lò ống, ở 500–520°. Lượng cân CuO lấy khoảng 50*g*. Đồng thu được dưới dạng khối tán nhỏ kết dính, nó khá bền ngoài không khí (sau 16–20 giờ mới bắt đầu hóa nâu).

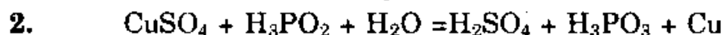
B. Keo đồng

Điều chế



1. $Cu(OH)_2 + Sn(ONa)_2 = Cu + SnO(ONa)_2 + H_2O$

Hòa tan 8,5*g* $CuCl_2.2H_2O$ (*t.k*) với một ít nước, thêm vào đó 16*g* axit tactric ($H_2C_4H_4O_6$) và rót từ từ vào đó 30*ml* NaOH (t.l. riêng 1,365), thu được dung dịch màu chàm sẫm, pha loãng với nước thành 1*l*. Pha riêng hai dung dịch đậm đặc, dung dịch đầu chứa 15*g* $SnCl_2.2H_2O$ (*t.k*), dung dịch thứ hai chứa 50*g* axit tactric, rồi từ từ thêm vào chúng dung dịch NaOH (*t.k.p.t*, t.l. riêng 1,365) để có phản ứng kiềm yếu (khoảng *85lm*). Pha loạng dung dịch thứ hai này 300*ml*. Trộn cả hai dung dịch lại với nhau và đun hỗn hợp trên nồi cách thủy cho đến khi thu xon hoàn toàn đen. Theo cách điều chế như vậy, chúng ta hiểu rằng thành phẩm không thể tránh khỏi tạp chất thiếc.



2. $CuSO_4 + H_3PO_2 + H_2O = H_2SO_4 + H_3PO_3 + Cu$

Hòa tan 30*ml* hỗn hợp Paan(*) trong 27*ml* Ch_3COOH, ngâm trong nước đá và đun nóng 4–5*ph* trên nồi cách thủy. Thêm vào

---

(*) Muốn điều chế hỗn hợp Paan, người ta cho từng lượng nhỏ 100g lòng trắng trứng gà vào bình có dung dịch chứa 15g NaOH (t.k) trong 500ml nước, mỗi lần cho vào lại khấy bình cho đến khi thu được chất lỏng hầu như đồng nhất. Sau đó đun nóng hỗn hợp trên nồi cách thuỷ khoảng 1 giờ, khi đó lòng trắng hầu như hoàn toàn tan ra và NH_3 thoát ra. Lọc bỏ đi phần kết tủa dạng bông

hỗn hợp 4*ml* dung dịch $CuSO_4$ (*t.k*) 15%, rồi lại đun nóng 4–5*ph*, thêm vào 5*ml* H_3PO_2 0,3% và lại đun nóng khoảng 5–6*ph*. Khi đó, dung dịch có màu đỏ rubin trong ánh sáng đi qua và đen trong ánh sáng phản chiếu. Khi nguội, dung dịch vẩn đục và qua một thời gian kết tủa nâu (đông tụ một phần) tách ra. Làm kết tủa hoàn toàn dung dịch bằng dung dịch Na_2CO_3 và rửa gạn kết tủa từ ba đến bốn lần.

Hòa tan kết tủa trong nước, thêm vào đó một vài giọt NaOH, rồi cô dung dịch đến khô trên nồi cách thủy đun sôi.

3. Muốn điều chế xon Cu đỏ bền, người ta thêm NH_4OH 1*N* vào 3*ml* dung dịch 0,01 *M* $CuSO_4$ cho đến khi hòa tan hết kết tủa tách ra lúc ban đầu, pha loãng với 10*ml* nước và đun sôi. Rót vào dung dịch đang sôi 3*ml* dung dịch photpho vàng trong ête (dung dịch bão hòa, được pha loãng 10 lần bằng ete). Khi thêm $N_2H_4.H_2O$, dung dịch mất màu lam do Cu^{2+} bị khử đến Cu^+. Khi rót dung dịch photpho, màu trở thành vàng và ngay sau đó chuyển thành đỏ.

Các tiểu phân xon tích điện âm.

ĐỒNG AMONI CLORUA

Cuprum chloratum ammoniatum	*Copper ammonium chloride*	*kupferammonium chlorid*

$CuCl_2.2NH_4Cl.2H_2O$ TLPT 277,48

Tinh chế

$CuCl_2.2NH_4Cl.2H_2O$ là những tinh thể màu lam có t.l. riêng 1,97, tan trong nước.

Bảng 132 – *Độ tan $CuCl_2.2NH_4Cl.2H_2O$ trong nước*

t°C	% muối	t°C	% muối
0	22,02	60	36,13
20	25,95	80	43,36
40	30,47		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $CuCl_2.2NH_4Cl.2H_2O$ khác nhau (Theo TCQG 4222–48) là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Axit tự do (HCl)	0,05	0,05
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01
Các kim loại kiềm và thổ kiềm (dưới dạng sunfat)	0,1	0,25
Sắt (Fe)	0,005	0,01

Điều chế

1. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta trộn trong bát sứ 200*ml* nước, 165*ml* HCl (*t.k*, t.l. riêng 1,19) và 50*ml* HNO_3 (*t.k*, t.l. riêng 1,4) và từ từ thêm vào đó 60*g* đồng điện phân (dây đồng). Để hòa tan nhanh có thể đun nhẹ chén. Khi phản ứng kết thúc, đun nóng chảy lỏng để đuổi hết các nitơ oxyt và sau đó thêm dung dịch 85*g* NH_4Cl (*t.k*) trong 275*ml* nước.

Lọc chất lỏng đang nóng vào bát sứ, thêm vài mililit HCl (t.l. riêng 1,19)[*] và đun trên nồi cách thủy. Thỉnh thoảng lấy đũa thủy tinh nhấn chìm váng tinh thể tạo thành trên bề mặt dưới đáy bát. Làm nguội dung dịch xuống 20°. Lọc hút tinh thể, rửa với 30–40*ml* nước cất và phơi khô trên giấy da cừu, sau đó cho vào lọ có nút nhám. Thu được 150*g*. Nước cái sau khi cô có thể cho thêm gần 50*g* thành phẩm hạng *t.k.p.t* hay *t.k* nữa.

2. Hòa tan trên nồi cách thủy 100*g* $CuCl_2.2H_2O$ (*t.k*) trong lượng nước càng ít càng tốt, lọc và vừa khuấy vừa thêm vào nước lọc một dung dịch bão hòa đã lọc chứa 63*g* NH_4Cl (*t.k*). đem cô dung dịch cho đến xuất hiện váng tinh thể rồi để nguội; lọc hút tinh thể tách ra và phơi khô trên giấy lọc ở nhiệt độ phòng.

---

[*] Không thêm axit clohydtic thì thành phẩm thu được có màu nâu nhạt.

ĐỒNG (II) AXRTAT

Cupeum aceticum *Copper acetate* *Kipfer acetat*

$Cu(Ch_3COO)_2.H_2O$ TLPT 199.,64

Tính chất

$Cu(Ch_3COO)_2.H_2O$ là những tinh thể đơn tà màu lục phà lam sẫm hay là chất bột tinh thể nhỏ có t.l. riêng 1,882. tan trong nước và rượu.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Cu(Ch_3COO)_2.H_2O$ khác nhau (Theo TCQG 5852–51) là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,02	0,05
Clorua (Cl)	0,003	0,005
Sunfat (SO_4)	0,01	0,03
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	0,1	0,3
Sắt (Fe)	0,005	0,01
Chì (Pb)	0,002	0,005

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* nước nóng, và vừa khuấy mạnh vừa lọc chất lỏng trực tiếp vào dung dịch nóng (60°) chứa 57*g* $Na_2CO_4.10H_2O$ (*t.k*) trong 240*ml* nước. Để kết tủa lắng xuống, lọc hút và rửa gạn từ 10–15 lần với nước nóng (mỗi lần 300*ml*) để loại hết SO_4^{2-}.

Trộn kết tủa trong 300*ml* nước, thêm 2*ml* NH_4OH (t.l. riêng 0,91), gạn bỏ chất lỏng và lại rửa ba lần với NH_4OH và ba lần với nước tinh khiết.

Rót vào bát 180*ml* nước, đun nóng đến 60°, thêm 22*g* CH_3COOH kết tinh được (*t.k*) và từ từ thêm vào đó kết tủa $CuCO_3$ đã rửa sạch.

Lọc hút để bỏ kết tủa không tan, còn nước lọc đem cô *(trong tủ hút)* cho đến khi còn lại 1/3 thể tích rồi để nguội. Lọc hút nhanh tinh thể, rửa với 2*ml* nước và phơi khô ở nhiệt độ phòng.

Cho thêm 5*ml* CH_3COOH 25% vào nước cái và đem cô, có thể thu được một lượng sản phẩm nữa.

Thu được 32–35*g*

ĐỒNG (I) BROMUA

Cuprum bromatum *Cuprous bromide* *Kupferbromur*
Cuprum monobromatum

CuBr TLPT 143,46

Tính chất

CuBr là những tinh thể hình tứ diện không màu trong suốt, có t.l. riêng 4,72, nóng chảy ở 480° thành chất lỏng, sôi ở gần 1000°. Rất ít tan trong nước (*TT* = $5{,}3.10^{-9}$ ở 25°); bị oxy hóa nhanh khi làm ẩm ướt, đặc biệt ngoài ánh sáng. Giống như CuCl, đồng (I) bromua tan trong NH_4OH và axit clohydric đặc tạo thành phức chất.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

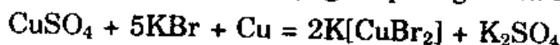
Theo ĐKKT BĐD 86–47, thành phẩm *t.k.p.t* và *t.k* phải chứa ít nhất 99% CuBr.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm CuBr khác nhau là (%):

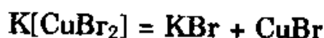
Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong axit clohydric	0,01	0,05
Sắt (Fe)	0,003	0,02
Chất không kết tủa với H_2S	0,1	0,3
Asen (As)	0,001	không thử

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta làm như sau:



$$CuSO_4 + 5KBr + Cu = 2K[CuBr_2] + K_2SO_4$$



$$K[CuBr_2] = KBr + CuBr$$

Thêm dung dịch 160*g* KBr (*t.k*) trong 400*ml* nước và 430*g* bột đồng (xem điều chế) vào dung dịch 175*g* $CuSO_4.5H_2O$ (*t.k*) trong 700*ml* nước. Đun nóng hỗn hợp trên nồi cách thủy cho đến khi dung dịch có màu lục nhạt. Dung dịch thu được chứa phức chất $K[CuBr_2]$ lọc vào chai có 10*l* nước. Lọc hút bột CuBr trắng tách

ra rửa với dung dịch axit bromhydric 1% để loại hết SO_4^{2-} sau đó rửa với rượu và sấy khô ở 105–110° đồng thời trộn đều. Thu được 140*g* (72%).

ĐỒNG (II) BROMUA

Cuprum bibromatum *Cupric bromide* *Kupferbromid*

$CuBr_2$ TLPT 223,37

Tính chất

$CuBr_2$ khan là những tinh thể đen chảy rữa ngoài không khí. Nóng chảy gần 490° cho thoát ra brom và biến thành hỗn hợp CuBr và $CuBr_2$.

Bảng 133 – *Độ tan $CuBr_2$ trong nước*

t°C	$CuBr_2$ %	t°C	$CuBr_2$ %
0	51,8	20	55,9
5,7	52,8	25	55,8
9,9	53,7	34,8	56,0
15	55,0	50	56,8

Khi đun sôi, dung dịch nước $CuBr_2$ bị phân hủy một phần.

Tan trong nước (cho dung dịch màu xanh ngọc bính), axeton và pyridin.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BĐD 85–48 không tiêu chuẩn hóa, hàm lượng $CuBr_2$ mà chỉ ghi nó trên nhãn gói hàng. Lượng tạp chất tối đa cho phép: 0,02% sunfat (SO_4) và 0,05% sắt.

Ngoài ra, phải thử độ tan thành phẩm trong nước đã axit hóa.

Hòa tan 10g thành phẩm trong 100ml nước chứa 1ml HCl (t.l. riêng 1,12). Thành phẩm phải hoàn toàn tan hết trong dung dịch.

Điều chế

1. Hòa tan CuO (*t.k*) trong axit bromhydric (*t.k*) cho đến bão

hòa lọc dung dịch và đun trên nồi cách thủy đến gần bão hòa. Để dung dịch vào bình hút ẩm trên H_2SO_4 trong vài ngày, nó sẽ gần như hoàn toàn hóa rắn (để làm khô nhanh, hằng ngày người ta tán nhỏ khối rắn đó). Cũng có thể cô dung dịch đến gần khô trong chân không.

2. Trộn 100*g* bột đồng (xem điều chế) tạp chất nước và vừa thường xuyên khuấy vừa rót vào từ từ 275*g* brom (*t.k*) cho đến khi trên đáy bình phản ứng chỉ còn lại lượng Cu không đáng kể. Khi dung dịch màu thẫm của $CuBr_2$ đã nguội, người ta lọc qua bông và cô, tốt hơn cả là trong chân không. Lọc hút nhanh tinh thể và chuyển vào lọ có nút nhám.

Nếu dùng brom kỹ thuật làm chất ban đầu thì trước khi cô phải đun sôi dung dịch $CuBr_2$ với than củi để loại tạp chất hữu cơ.

ĐỒNG CACBONAT BAZƠ

Cuprum oxydatum Carbonicum — *Cupric hydroxycarbonate* — *Basisches Cupricarbonat*

$CuCO_3.Cu(OH)_2$ [*] TLPT 221,11

Tính chất

$CuCO_3.Cu(OH)_2$ là chất bột dạng hạt mịn vô định hình, có màu lục sáng. T.l. riêng 3,36–4,03, khi đun nóng đến 150° không bị biến đổi, ở 200° phân hủy và hóa đen chuyển thành CuO. Không tan trong nước, tan trong axit tạo thành muối đồng tương ứng, và cũng tan trong dung dịch nước xyanua, muối amoni và cacbonat của kim loại kiềm tạo thành phức chất của đồng.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BHC 125–48, các thành phẩm *t.k.p.t* và *t.k* phải chứa ít nhất 95% $CuCO_3.Cu(OH)_2$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $CuCO_3.Cu(OH)_2$ khác nhau là (%):

---

[*] Thành phần của công thức này chỉ là gần đúng.

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong axit clohydric	0,03	0,05
Clorua (Cl)	0,005	0,01
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01
Sắt (Fe)	0,05	0,1
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,005	0,01
Chất không kết tủa với H_2S	0,5	

Điều chế



$$2CuSO_4 + 4NaHCO_3 = CuCo_3.Cu(OH)_2 + 2Na_2SO_4 + 3CO_2 + H_2O$$

Trộn đều 125*g* (0,5*mol*) $CuSO_4.5H_2O$ khô nghiền nhỏ và 95*g* (1,13*mol*) $NaHCO_3$ khô, nghiền nhỏ trong cối sứ. Vừa khuấy nhanh vừa thêm từng lượng nhỏ hỗn hợp thu được vào 1*l* nước sôi đựng trong cốc dung tích 2*l*. Khi sủi bọt mạnh do khí cacbonic thoát ra. Đợi khi bề mặt của nước hết bọt mới cho tiếp hỗn hợp vào. Khi cho hết hỗn hợp thì đun sôi 10–15*ph*. Huyền phù đồng cacbonat bazơ thu được lắng xuống đáy. Để yên, sau đó rửa gạn nó cho đến khi không còn ion SO_4^{2-} và lọc hút. Đầu tiên làm khô sản phẩm giữa hai tờ giấy lọc, sau đó sấy ở 80–100°. Thu được 48–50*g*.

ĐỒNG (I) CLORUA

Cuprum chloratum *Cufrous chloride* *Kupferchlorur*
Cuprum monochloratum

CuCl TLPT 99,00

Tính chất

CuCl là những tinh thể tứ diện, trắng, có t.l. riêng 3,53–3,68, dễ bị biến nhanh thành màu lục khi để ngoài không khí do tạo thành muối bazơ.

T chảy 425°, T sôi 1000°. Tan rất ít trong nước; tan trong NH_4OH, trong axit clohydric đặc nóng và trong dung dịch clorua kim loại kiềm (KCl, NaCl).

Khi pha loãng các dung dịch đó, CuCl lại kết tủa.

Bảng 134 – *Độ tan CuCl trong axit clohydric ở 20°*

g trong 100*ml* dung dịch HCl	*g* trong 100*ml* dung dịch CuCl	*g* trong 100*ml* dung dịch HCl	*g* trong 100*ml* dung dịch CuCl
4,96	1,1	22,98	18,7
14,12	7,5	25,6	21,8
18,29	12,2		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4164–48, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 95% CuCL, còn thành phẩm *t.k* ít nhất 90%.

Bảng 135 – *Độ tan CuCl trong các dung dịch NaCl ở 20°*

g trong 100*ml* dung dịch NaCl	*g* trong 100*ml* dung dịch CuCl	*g* trong 100*ml* dung dịch NaCl	*g* trong 100*ml* dung dịch CuCl
0,93	0,12	17,5	5,4
4,7	0,5	24,3	12,9
8,0	1,2	37,0	29,8
12,3	2,9		

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm CuCl khác nhau là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong axit	0,01	0,03
Sunfat (SO_4)	0,2	0,4
Kim loại kiềm và kiềm thổ	0,15	0,3
Sắt (Fe)	0,002	0,005
Asen (As)	0,001	0,005

Điều chế

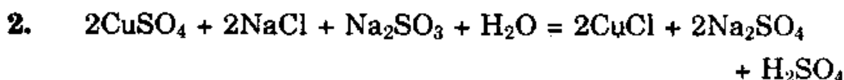
1. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t*, người ta làm như sau:



$$CuSO_4 + 2NaCl + Cu = 2CuCl + Na_2SO_4$$

Hòa tan 240*g* $CuSo_4.5H_2O$ (*t.k*) và 480*g* NaCl (*t.k*) trong 2*l* nước ở 70° vào treo trong dung dịch một bao vải ga chứa 240*g* đồng vừa mới kết tủa(*). Sau 10*ph* chất lỏng mất màu; khi đó lọc nhanh dung dịch vào chai thủy tinh chứa 5*l* nước và 20*ml* axit clohydric (*t.k.p.t*, t.l. riêng 1,19). Khi nước lọc tiếp xúc với nước, lập tức tạo thành kết tủa trắng CuCl. Sau khi để yên hai giờ gạn bỏ chất lỏng và lọc hút nhanh kết tủa CuCl trên phễu lọc vải.

Trộn đều kết tủa đã lọc hút với 40*ml* axit clohydric 2% (*t.k*) trên phễu và lại lọc hút, rửa lại như vậy cho đến khi hoàn toàn loại hết SO_4^{2-}. Sau đó rửa kết tủa vài lần với rượu, trải kết tủa thành lớp mỏng trong bát sứ và sấy khô ở 100°, thường xuyên trộn đều *(trong tủ hút)*. Thu được 90–95*g* (94–97%).



2. $$2CuSO_4 + 2NaCl + Na_2SO_3 + H_2O = 2CuCl + 2Na_2SO_4 + H_2SO_4$$

Đun nóng dung dịch 250*g* $CuSO_4.5H_2O$ (*t.k*) và 125*g* NaCl (*t.k*) trong 900*ml* nước, lọc và thêm nước lọc dung dịch đã lọc chứa 240*g* Na_2SO_3 trong 530*ml* nước. Đun nóng cho đến khi dung dịch có màu lam sáng. Xử lý kết tủa CuCl vừa tách ra như đã trình bày trong phương pháp *1*.

3. Thành phẩm CuCl bị xanh (chứa các muối bazơ của Cu^{2+}) sẽ trắng ra khi rửa bằng dung dịch HCl 0,2*N*.

Đồng clorua với độ tinh khiết cao (dùng để nuôi các tinh thể quang học) được điều chế như sau:

Từ đồng kim loại, HNO_3 và HCl (tất cả các chất đều tinh khiết đặc biệt), người ta điều chế $CuCl_2$, như ở điểm *1* phần "*Đồng (II) clorua*". Cho SO_2 *(trong tủ hút)* điều chế bằng cách thông thường (từ Na_2CO_3 và HCl) đi qua dung dịch đó. Lọc hút kết tủa CuCl trên phễu Busne, rửa bằng HCl (tinh khiết đặc biệt) 2%, sau đó bằng rượu etylic, rồi ép khô ở 40–50° giữa các tờ giấy da dê. Cho thành phẩm

---

(*) Có thể cho vào dung dịch những vòng xoắn ốc đồng điện phân, ví dụ dây chuông, thế nào cho tất cả dây đồng ngập nước trong nó, tuy nhiên, trong trường hợp này, sự khử diễn ra trong vài giờ.

khô vào ampun thủy tinh, rồi cho thăng hoa hai lần ở 600° trong chân không ($5.10^{-2} - 1.10^{-2}$ *mmHg*).

CuCl thu được dưới dạng các tinh thể trong suốt, hoàn toàn không màu. Hiệu suất 94–97%.

ĐỒNG (II) CLORUA

Cuprum bichioratum *Copperchloride* *Kupferchlorid*
Cupric choride

$CuCl_2.2H_2O$ TLPT 170,49

Tính chất

$CuCl_2.2H_2O$ là những tinh thể lăng trụ màu lục, thuộc hệ hình thoi. T.l. riêng 2,50. chảy rữa ngoài không khí. Dễ tan trong nước alcol metylic (12% ở 20°) và alcol etylic (26,3% ở 20°). Tan trong ête vá alcol propylic và tan một ít trong alcol amylic.

Dung dịch nước $CuCl_2$ bão hòa sôi ở 159°. $CuCl_2$ khan là khối nâu vàng, hút ẩm, có t.l. riêng 3,054

Bảng 136 – *Độ tan $CuCl_2$ trong nước*

t°C	$CuCl_2$ %	t°C	$CuCl_2$ %	t°C	$CuCl_2$ %
0	41,4	55	46,5	73	49,6
17	43,1	68	47,9	91	51,0
31,5	44,7				

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4167–48, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99% $CuCl_2.2H_2O$.

Bảng 137 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $CuCl_2$*

$CuCl_2$ %	d_4^{20}	$CuCl_2$ %	d_4^{20}	$CuCl_2$ %	d_4^{20}
1	1,007	10	1,096	20	1,205
2	1,017	12	1,116	22	1,230
4	1,036	14	1,138	24	1,253
6	1,056	16	1,159	26	1,278
8	1,075	18	1,182		

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $CuCl_2.2H_2O$ khác nhau là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,01	0,02
Sunfat (SO_4)	0,005	0,02
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	0,05	0,2
Sắt (Fe)	0,003	0,005
Asen (As)	0,002	0,005

Điều chế

1. 

$$3Cu + 2HNO_3 + 6HCl = 3CuCl_2 + 2NO + 4H_2O$$

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta làm như sau:

Đổ vào bát sứ 135*ml* nước, 140*ml* axit clohydric (*t.k,* t.l. riêng 1,19) và 43*ml* HNO_3 (*t.k,* t.l. riêng 1,4), rồi cho vào hỗn hợp thu được 50*g* dây đồng cắt thành từng đoạn ngắn. Đầu tiên phản ứng xảy ra mạnh, sau đó yếu đi, gần cuối phản ứng phải đun nóng.

Lọc dung dịch và sau khi cho bay hởi còn 1/3 thể tích thì để nguội. Lọc hút tinh thể, hòa tan trong nước, lại đem bay hơi dung dịch cho đến xuất hiện váng tinh thể mỏng và để nguội. Lọc hút tinh thể $CuCl_2.2H_2O$ rửa với rượu, sau khi trải lớp mảng trên kính, sấy khô ở 30°, thỉnh thoảng trộn đều.

Khi tinh thể màu lục chuyển thành lam lục nhạt, thì tăng nhiệt độ lên 50°. Cần phải chú ý quá trình sấy khô. Nung lâu có thể nâu hóa thành phẩm.

2. Muốn điều chế $CuCl_2$ khan thì nung nóng dihydrat ($CuCl_2.2H_2O$) trong dòng hydro clorua khô ở 140–150°.

Chuyển khối thu được vào bình hút ẩm có H_2SO_4 và NaOH để khử hydro clorua bị hấp thụ.

3. Để điều chế $CuCl_2$ khan có thể dùng phương pháp chưng cất hỗn hợp đẳng phí rượu nước.

Cho vào bình Uyêcxơ 17*g* $CuCl_2.2H_2O$, thêm 120*ml* rượu etylic tuyệt đối, rồi chưng đi 110*ml*. Phần còn lại đem làm khô sẽ thu được $CuCl_2$ là 99,9%.

Thay rượu tuyệt đối có thể dùng hỗn hợp rượu 95% với dicloetan, benzen, toluen hoặc xylen.

4. Có thể điều chế đồng clorua khan không lẫn các muối bazơ bằng cách cho hydro clorua *(trong tủ hút)* đi qua hoặc thêm axetyl clorua CH_3COCl vào dung dịch đồng axetat trong axit axetic khan.

Hiệu suất 97%.

ĐỒNG (II) HYDROXYT

Cuprum hydroxydatum *Cupric hydroxide* *Kupferhydroxyd*

$Cu(OH)_2$ TLPT 97,56

Tính chất

$Cu(OH)_2$ là những tinh thể hình phiến hoặc hính kim màu lam tươi. Có tài liệu nói rằng thành phẩm tinh thể bền cho đến 100°. Ở 70–90°, kết tủa $Cu(OH)_2$ thẫm lại vì phân hủy thành CuO và H_2O. $Cu(OH)_2$ là bazơ yếu $K_2 = 7,9.10^{-14}$ ở 25°).

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT 3315–52, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 98% $Cu(OH)_2$, còn thành phẩm *t.k* ít nhất 97%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Cu(OH)_2$ khác nhau là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong axit clohydric	0,05	0,2
Sunfat (SO_4)	0,005	0,1
Sắt (Fe)	0,005	0,04
Chất không kết tủa với H_2S (dưới dạng sunfat)	0,3	0,6
Nitơ tổng cộng (N)	0,002	0,005

Điều chế

1. Muốn điều chế bột nhão $Cu(OH)_2$, người ta hòa tan 100*g* $CuSo_4.5H_2O$ trong 1,5*l* nước, rồi lọc. Thêm vào nước lọc 2*ml* glyxerin và kết tủa $Cu(OH)_2$ bằng dung dịch đã lọc chứa 34–36*g*

NaOH trong 2*l* nước. Thêm NaOH cho đến khi màu lục xám ban đầu kết tủa chuyển thành màu lam tươi.

Để yên kết tủa rồi gạn lấy chất lỏng càng nhanh càng tốt, và lại rót nước cất lạnh chứa 1*ml* glyxerin vào đến ngập kết tủa. Sau khi để yên lại tiếp tục rửa gạn kết tủa (cứ mỗi lần thêm 1*ml* glyxerin vào nước rửa) cho đến khi chất lỏng đổ đi không bị đục khi thêm $BaCl_2$ vào (không còn SO_4^{2}).

Kết tủa đem lọc hút và rửa trên phễu lọc cho đến khi mẫu thử hòa tan trong axit clohydric không có phản ứng của SO_4^{2-} trong vòng 3–5*ph* (cũng thêm glyxerin vào nước rửa như trước). Sau khi rửa sạch hết SO_4^{2-} và để yên cho chất lỏng chảy xuống hết thì nghiền lẫn chất bột nhão đặc còn lại với 2*ml* glyxerin trong bát sứ, rồi giữ nguyên như vậy. Lượng bột nhão thu được là 120*g*.

Cho glyxerin vào là để ngăn $Cu(OH)_2$ khỏi mất nước. Nó không có hại trong những ứng dụng thông thường của thành phẩm (để tách các protein). Còn nếu cần dùng thành phẩm không có glyxerin thì cũng dễ dàng loại nó ra bằng cách rửa bột nhão hai lần với nước cất.

2. Muốn điều chế $Cu(OH)_2$ tinh thể (*t.k.p.t*) thì vừa khuấy vừa thêm từ từ dung dịch 330–350*g* NaOH (*t.k*) trong 1,4*l* nước vào 1*l* dung dịch đang sôi chứa 290–300*g* $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ (*t.k*). đem cô hỗn hợp cho đến khi chỉ còn lại 50–60*ml*. Kết tủa gồm có $NaNO_3$ và các tinh thể nhỏ muối bazơ của đồng nitrat màu lục sáng.

Rửa gạn kết tủa bằng nước (khoảng 3,5*l*) cho đến khi nước rửa mất màu. Sau đó trộn kết tủa trong vòng *1* giờ với 550*ml* dung dịch NaOH 10% (*t.k*) rồi pha loãng với 2*l* nước và để yên trong một đêm.

Sang ngày sau đổ dung dịch đi, còn kết tủa rửa gạn với thể tích nước gấp 10 lần cho đến khi loại hết NO_3 (khoảng 20*l* nước). Lọc hút kết tủa và sấy khô ở 50° cho đến khi thu được khối xốp. Thu được 112–120*g* (75–85%)[*].

---

[*] Có thể cô nước cái cùng với nước rửa cho đến khi còn lại 25 – 30ml. Từ đó còn thu được một phần tinh thể nữa còn phụ thêm vào phần điều chế thứ nhất.

ĐỒNG (I) IODUA

Cuprum jodatum *Cuprous jodide* *Kupferjodur*

CuI TLPT 190,45

Tính chất

Là chất bột tinh thể trắng (hệ lập phương) có t.l. riêng 5,3–5,6. Hấp thụ nước rất chắc. Hầu như không tan trong nước; *TT* = $1{,}1.10^{-12}$ ở 25°, tan trong H_2SO_4 đặc cho màu tím. Cũng tan cả trong NH_4OH, axit clohydric, và dung dịch KCN. Khi nung nóng từ từ, nó hóa thành màu đỏ sẫm, nâu và cuối cùng là đen. Sau khi nguội lại có màu ban đầu. T chảy 602°, T sôi 770°. Dưới tác dụng của ánh sáng nó bị phân hủy cho iot thoát ra.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BHC 3007–51, thành phẩm *t.k* phải chứa ít nhất 99% CuI.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong CuI *tinh khiết* như sau (%):

Chất tan trong axit clohydric	0,05
Sắt (Fe)	0,01
Kim loại kiềm và thổ kiềm (dưới dạng sunfat)	0,3

Điều chế

Tất cả các công việc điều chế CuI phải tiến hành trong ánh sáng nhân tạo chứ không được dùng ánh sáng ban ngày, vì thành phẩm nhạy với ánh sáng mặt trời. Phương pháp dưới đây cho thành phẩm hạng *tinh khiết:*



$$2CuSO_4 + 2KI + SO_2 + 2H_2O = 2CuI + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

Bão hòa dung dịch 132*g* $CuSO_4.5H_2O$ (*t.k*) trong 300*ml* nước bằng khí sunfurơ, thêm từng ít một, đồng thời khuấy đều 87*g* KI (*t.k*) dưới dạng dung dịch 50%. Đầu tiên dung dịch và kết tủa có màu nâu, nhưng khi cho thêm SO_2 vào dung dịch mất màu và kết tủa có màu trắng. Lọc hút kết tủa CuI, rửa để loại hết sunfat (nước rửa không bị đục thêm HCl và $BaCl_2$). Sấy khô kết tủa đã rửa trong bình hút ẩm chứa $CaCl_2$ hay trong bát sứ ở nhiệt độ không qua 150°. Trong khi sấy phải khuấy. Hiệu suất 98%.

ĐỒNG (II) NITRAT

Cuprum nitricum *Copper nitrate* *Kupfernitrat*

$Cu(NO_3)_2.3H_2O$ TLPT 241,60

Tính chất

$Cu(NO_3)_2.3H_2O$ là những tinh thể hình thoi màu chàm sẫm, có t.l. riêng 2,05, rất dễ tan trong nước và rượu. Tan trong NH_4OH đặc cho màu chàm đậm. T chảy 114,5°.

Bảng 138 – *Độ tan $Cu(NO_3)_2$ trong nước*

t°C	$Cu(NO_3)_2$ %	t°C	$Cu(NO_3)_2$ %
0	45,0	60	64,2
20	55,6	80	67,5
40	61,5		

Bảng 139 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $Cu(NO_3)_2$*

$Cu(NO_3)_2$ %	d_4^{20}	$Cu(NO_3)_2$ %	d_4^{20}	$Cu(NO_3)_2$ %	d_4^{20}
1	1.006	8	1,068	16	1,147
2	1,015	10	1,087	18	1,168
4	1,032	12	1,106	20	1,189
6	1,050	14	1,126	25	1,247

Khi đun nóng mạnh nó bị phân hủy, đầu tiên cho muối bazơ $4CuO.3N_2O_5\ Cu(NO_3)_2$. Bị chảy rữa ngoài không khí ẩm. Giấy tẩm dung dịch rượu $Cu(NO_3)_2$ khi sấy khô sẽ tự bốc cháy.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4163–48, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99,5% $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, còn thành phẩm *t.k.p.t* và *t.k* ít nhất 99%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ khác nhau là (%):

Tạp chất	t.k.h.h	t.k.p.t	t.k
Chất không tan trong nước	0,002	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,001	0,002	0,005
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01	0,05
Sắt (Fe)	0,001	0,005	0,02
Muối kim loại không kết tủa với H_2S	0,05	0,1	0,2

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* thì rót vào bát sứ để trong tủ hút 220*ml* nước, 220*ml* HNO_3 (t.l. riêng 1,4) và thêm 55*g* dây đồng (mỗi lần 10*g*). Khi phản ứng mạnh kết thúc, đun nóng dung dịch ở 60° cho đến khi các khí nitơ oxyt màu nâu ngưng thoát ra, rót thêm vào 110*ml* nước, khuấy lọc và cô nước lọc ở 60–70° cho đến t.l. riêng 1,79–1,8. để nguội dung dịch, nhanh chóng lọc hút tinh thể và rửa sơ với một ít nước. Thành phẩm rất hút ẩm nên phải chuyển nhanh vào lọ có nút nhám. Nước cái khi đem cô còn cho thêm một lượng thành phẩm đáng kể nữa.

Thu được 150–170*g*.

ĐỒNG (I) OXYT

Cuprum oxydulatum *Cuprous oxide* *Kupferoxydul*

Cu_2O TLPT 143,08

Tính chất

Cu_2O là chất bột tinh thể có màu đỏ son có t.l. riêng 6,11. Không tan trong nước, tan trong NH_4OH. Axit clohydric không có không khí biến nó thành bột tinh thể trắng CuCl. Nóng chảy trên 1235°. Thành phẩm thu được đôi khi có dạng vô định hình và có màu vàng hay màu da cam.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BHC 2166–55, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 95% Cu_2O, còn thành phẩm *t.k* ít nhất 90%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng Cu_2O khác nhau là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Asen (As)	0,002	0,002
Sắt (Fe)	0,01	0,05
Chất không kết tủa với H_2S	0,5	1,0
Sunfat (SO_4)	0,02	0,02

Điều chế

Hai phương pháp đầu dùng để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t*:

1. *Chuẩn bị hóa chất:* dung dịch $CuSO_4$ bão hòa ở 45–50° (*dung dịch A*); dung dịch NaOH 50% (*dung dịch B*); dung dịch đường không nghịch chuyển bão hòa gồm 200*g* đường trong 100*ml* nước nóng (80–90°) (*dung dịch C*).

Dung dịch đường nghịch chuyển điều chế bằng cách hòa tan 100*g* đường mía trong 500*ml* nước axit hóa bằng 10*g* H_2SO_4 đun nóng đến 80° (*dung dịch D*). Để yên dung dịch trong một đêm ở 50–60°; sáng hôm sau sác định thể tích của nó và hàm lượng đường nghịch chuyển.

Cho vào bát sứ, dung tích 1–2*l*, 110*ml* dung dịch *Của* và 152*ml* dung dịch *B*, khuấy mạnh và thêm 360*ml* dung dịch *A*, chia làm ba lần. Sau mỗi lần thêm dung dịch $CuSO_4$ lại sấy chất lỏng để làm tan hết kết tủa $Cu(OH)_2$ tạo thành. Sau đó đun nóng dần dần đến 70–75°, thêm vào một lượng dung dịch *D* tương ứng với 13,2*g* đường nghịch chuyển. Sau 20–30*ph* lại thêm vào bát những lượng dung dịch *B* và *A* như vậy, đun nóng đến 70–75°, rót thêm vào một thể tích dung dịch *D* như trước và lại tiếp tục công việc theo thứ tự như thế cho đến khi đầy bát. Sau 40*ph* đổ nước cái đi, trộn nhanh kết tủa Cu_2O với lượng H_2SO_4 0,1%, sau đó lọc hút kết tủa và phơi khô ở nhiệt độ phòng.

2. Hòa tan 120*g* NaOH (*t.k*) trong 480*ml* nước nóng (50–70°); sau khi để yên, lọc dung dịch qua giấy lọc kép và để yên trong một ngày đêm. Nếu trong thời gian đó dung dịch vẩn đục thì cần phải lọc một lần nữa. Hòa tan 190*g* $CuSO_3.5H_2O$ (*t.k*) trong

1100*ml* nước ấm và thêm vào dung dịch chứa 48*g*[*] glucoza trong 32*g* nước. Vừa lọc hỗn hợp vừa theo dõi để cho nước lọc hoàn toàn trong suốt.

Vừa khuấy vừa đổ nhanh dung dịch NaOH có nhiệt độ phòng vào nước lọc có nhiệt độ 32–35° (việc tuân theo chính xác qui định nhiệt độ có ảnh hưởng thực tế đến chất lượng thành phẩm). Sau một giờ Cu_2O kết tủa hết và dung dịch mất màu. Rửa gạn kết tủa với nước, lọc hút, rồi rửa với nước nóng loại bỏ hết So_4^{2-} và sấy khô ở nhiệt độ phòng hay tốt hơn ở 40–75°.

Thành phẩm có màu đỏ son và rất tinh khiết.

3. Nung nóng hỗn hợp gồm 10 phần bột Cu và 12,5 phần CuO theo trọng lượng trong bát sứ để trong lò chân không khoảng 5 giờ ở 1000°. Sau khi nguội, tán nhỏ thành phẩm và đun nóng lần thứ hai.

ĐỒNG (II) OXYT

Cuprum oxydatum	*Copper oxide*	*Kupferoxyd*
	Cupric oxide	

CuO TLPT 79,54

Tính chất

CuO là chất bột đen hơi nâu có t.l. riêng 6,32–6,43 hay là những cục đen nhỏ cứng được điều chế theo phương pháp *1* và *4*. Trên 800° phân hủy thành Cu_2O và O. Nóng chảy ở 1148° dưới áp suất. Tan một ít trong NH_4OH; hầu như không tan trong nước ($2{,}3.10^{-3}\%$).

Thành phẩm điều chế ở nhiệt độ thấp dễ tan trong axit loãng: CuO nung đỏ mạnh tan chậm ngay cả trong axit đặc nóng. Khi đốt nóng trong dòng hydro, cacbon oxyt hay trong hơi của một số chất hữu cơ, CuO dễ bị khử thành đồng kim loại.

(*) Có thể lấy 80g sirô glucoza 60% là sản phẩm thải của nhà máy.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm CuO khác nhau (Theo TCQG 4468–48 hay 449–48) là (%):

	Bột đồng oxyt	*Đồng oxyt cục*
Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong axit clohydric	0,02	—
Chất tan trong nước	0,1	0,05
Clorua (Cl)	0,003	0,003
Lưu huỳnh tổng cộng (qui ra SO_4)	0,05	0,05
Chất không kết tủa với H_2S	0,25	0,25
Nitơ (N)	0,002	0,002
Hợp chất cacbon (C)	0,02	0,02

Phải thử xem trong bột đồng oxyt có kiềm tự do hay không.

Điều chế

Người ta điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* bằng các phương pháp nêu ra dưới đây:



1. $CuSO_4 + 2NaOH = CuO + Na_2SO_4 + H_2O$

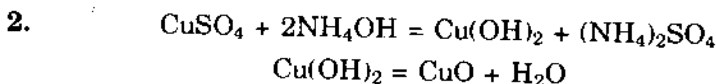
Rót dung dịch nóng chứa 100*g* $CuSO_4.5H_2O$ (*t.k*) trong 400*ml* nước vào dung dịch nóng (80–90°) đã lọc, chứa 34,5*g* NaOH (*t.k*) trong 600*ml* nước (không được làm ngược lại). Đun nóng hỗn hợp ở 90° trong 10–15*ph*, rửa gạn nhanh kết tủa hai lần, chuyển nó sang lọc vải và cho chất lỏng xuống càng hoàn toàn càng tốt. Sau đó lại rửa kết tinh trong bình hay lọ và rửa gạn cho đến loại hết SO_4^{2-} (mẫu thử nước rửa không bị $BaCl_2$ làm đục trong vòng 2 giờ).

Gạn lấy kết tủa, thêm vào 40*ml* NH_4OH (*t.k*, t.l. riêng 0,91) và để yên 1,5–2 giờ, thỉnh thoảng có lắc. Pha loãng huyền phù với nước, gạn rửa với NH_4OH và rồi thử với nước từ năm đến sáu lần để lạoi hết SO_4^{2-} khỏi kết tủa (mẫu thử kết tủa hòa tan trong axit clohydric khi thêm $BaCl_2$ không có kết tủa tách ra, ngay khi để cả ngày đêm).

Đồng oxyt rửa xong đem lọc hút, sấy khô ở 200–300° và nghiền nhỏ.

Hiệu suất 90–95%.

2.

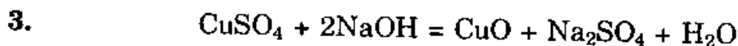


$$CuSO_4 + 2NH_4OH = Cu(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$$

Hòa tan 100*g* $CuSO_4$. $5H_2O$ trong 800*ml* nước rồi lọc và thêm vào 60–65*ml* NH_4OH (t.l. riêng 0,91) cho đến khi kết tủa có màu lam tươi. Rửa $Cu(OH)_2$ kết tủa theo phương pháp *1*, đầu tiên với nước, sau với NH_4OH. Rửa với nước càng cẩn thận càng tốt vì $(NH_4)_2SO_4$ ở trong dung dịch làm tan mạnh độ tan $Cu(OH)_2$. chuyển $Cu(OH)_2$ đã rửa sang cái lọc vải để cho chất lỏng chảy xuống hết, đổ kết tủa vào bát sứ và đun nóng ở 200° để chuyển thành CuO.

3.



$$CuSO_4 + 2NaOH = CuO + Na_2SO_4 + H_2O$$

Hòa tan 500*g* $CuSO_4.5H_2O$ kỹ thuật trong 2*l* nước, thêm 2,5*ml* H_2O_2, đun nóng, thêm 5*g* CuO và đun sôi, khi đó tạp chất sắt tách ra dưới dạng $Fe(OH)_3$. Lọc hỗn hợp, thêm vào nước lọc nóng một dung dịch chứa 180*g* NaOH trong 900*ml* nước đã để lắng trong và đun nóng 80–90° trong vòng 20–25*ph*. Kết tủa tách ra có màu nâu đen và lắng xuống khá nhanh.

Đổ chất lỏng đi, rồi rửa gạn kết tủa để loại hết sunfat và kiềm trong nước rửa, lọc hút và nung ở 300°.

4. Để tránh rửa lâu CuO hạt, người ta trát khối nửa lỏng nửa đặc, điều chế theo phương pháp *1, 2* hay *3* trên lá đồng uốn cong và sấy khô ở 100–150°. CuO hạt thu được đem nung đỏ trên đĩa bằng đất sét trong lò điện ở 920–950° trong khoảng 2 giờ (cần phải tuân theo chính xác khoảng nhiệt độ đả chỉ).

5. Để tránh rửa lâu CuO cần phải điều chế thành phẩm từ $CuSO_4$. $5H_2O$ và NaOH như sau: kết tủa dung dịch đã đun nóng đến 60–70° chứa 50*g* $CuSo_4.5H_2O$ trong 200*ml* nước với NH_4OH lấy dư một ít. Chuyển kết tủa sang lọc vải và để yên trong một ngày đêm. Hôm sau, cho kết tủa đang còn ẩm vào lò mufơ nung

nóng càng nhanh càng tốt đến 800–900° và giữ ở nhiệt độ này 2–3 giờ. Tạp chất SO_4^{2-} trong thành phẩm không quá 0,02%.

6. Thêm 25*ml* H_2SO_4 10% và 100*g* sắt tấm cắt nhỏ tinh khiết hay 150*g* kẽm hạt vào dung dịch nóng chứa 400*g* $CuSO_4.5H_2O$ trong 2*l* nước. Luôn luôn khuấy hỗn hợp. Khi Cu hoàn toàn tách ra, đổ dung dịch đi, rửa gạn kết tủa hai lần với H_2SO_4 10% nóng để hòa tan Fe (hay Zn). Sau khi tách sắt xong, lọc hút kết tủa và rửa với nước cất nóng. Chú ý để cho bề mặt đồng luôn luôn ngập trong nước.

Khi nước rửa không còn ion SO_4^{2-} nữa, thì nung đỏ bột đồng đang còn ẩm 2–3 giờ ở 700–800° trong bát sứ đặt trong lò điện, thỉnh thoảng lại trộn. Khi đã nguội, đem nghiền những hạt lớn, rây qua rây có lỗ lớn nhất là 1*mm* và lại nung thêm một giờ. Nếu trước khi nugn đỏ bột đồng càng khô và thường xuyên trộn khi nung, thì hạt thu được càng nhỏ. Thu được 12*g* CuO.

7. Muốn điều chế CuO hoạt tính có bề mặt lớn và dễ tan trong axit thì sấy khô thành phẩm thu được theo phương pháp *1* hay *3* trong 6 giờ ở 110–120° và bảo quản trong lọ đậy kín.

ĐỒNG (II) SUNFAT

Cuprum sulfuricum	*Copper sulfalte*	*Kupfersulfat*
	Blue vitriol	*Kupfervitriol*

$CuSO_4.5H_2O$	TLPT	249,69
$CuSO_4$	TLPT	159,61

Tính chất

$CuSO_4.5H_2O$ là những tinh thể tam tà màu chàm. T.l. riêng 2,29. lên hoa một ít ngoài không khí. Trên 100° bắt đầu mất nước kết tinh và chuyển lần lượt thành các hydrat màu lam $CuSO_4.4H_2O$, $CuSO_4.3H_2O$ và $CuSO_4.H_2O$; ở 220° tạo thành $CuSO_4$ khan là chất bột trắng có t.l. riêng 3,606, rất háo nước và tạo thành các hydrat. Độ ẩm còn lại của các không khí trên $CuSO_4$ khan ở 25° là 1,40*mg* H_2O trên 1*l*.

Ở 653° bắt đầu phân hủy thành CuO và SO_3 và kết thúc ở

720°. $CuSO_4.5H_2O$ tan trong và rượu loãng, không tan trong rượu nguyên chất. Các dung dịch nước có phản ứng axit yếu. Khi tan trong axit clohydric đặc hấp thụ nhiều nhiệt.

Bảng 140 – *Độ tan $CuSO_4$ trong nước*

t°C	$CuSO_4$ %	t°C	$CuSO_4$ %	t°C	$CuSO_4$ %
0	12,9	40	22,8	80	34,9
15	16,2	50	25,1	90	38,5
25	18,7	60	28,1	100	42,4
31	20,3	70	31,4		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4165–48, thành phẩm *t.k.h.h* và *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99% $CuSO_4.5H_2O$, còn thành phẩm *t.k* ít nhất 98%.

Bảng 141 – *Tỷ trọng các dung dịch muối $CuSO_4$*

$CuSO_4$ %	d_4^{20}	$CuSO_4$ %	d_4^{20}	$CuSO_4$ %	d_4^{20}
1	1,009	8	1,084	14	1,155
2	1,019	10	1,107	16	1,180
4	1,040	12	1,131	18	1,206
6	1,062				

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $CuSO_4.5H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,002	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,001	0,002	0,005
Sắt (Fe)	0,001	0,01	0,03
Muối các kim loại không kết tủa với H_2S	0,05	0,1	0,2

Điều chế

1. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.h.h* người ta làm như sau: cho vào bát sứ, dung tích 1*l*, để trong tủ hút, 200*g* đồng điện phân, loại dây dẫn hay vỏ bào và thêm 125*ml* H_2SO_4

(*t.k.p.t,* t.l. riêng 1,84). Đun hỗn hợp đến 70–80° và thêm (từng lượng 4–5*ml*) 40*ml* HNO_3 (*t.k.p.t,* t.l. riêng 1,4). (*Cận thận đề phòng bắn tung tóe!).* nếu trong thời gian đó tinh thể $CuSO_4.5H_2O$ bắt đầu tách ra thì phải thêm 80–100*ml* nước. Khi phản ứng kết thúc, thì lấy đồng còn thừa đi rồi cô cho đến khi tạo thành lớp váng tinh thể rồi để nguội. Sang ngày sau lọc hút tinh thể và rửa với một ít nước. Thêm vỏ bào đồng vào đồng còn lại sau phản ứng để được 200*g*, rồi thêm 110*ml* H_2SO_4, 40*ml* HNO_3, và tiến hành chu trình mới.

Hòa tan tinh thể thu được trong mỗi lần chế hóa vào nước nóng (600*ml* đối với 400*g* $CuSO_4.5H_2O$), lọc, cô nước lọc cho đến khi tạo thành váng tinh thể và để nguội. Cần phải kết tinh lại ít ra từ hai đến ba lần mới thu được thành phẩm *t.k.h.h.* Nếu hàm lượng Fe dưới 0,0005%, và hàm lượng kim loại kiềm dưới 0,02%, thì thành phẩm thuộc hạng "*t.k.p.t có bảo đảm*".

2. Thường phải tinh chế đồng sunfat kỹ thuật vì ngay khi kết tinh lại nhiều lần cũng không thể tách được hết sắt, nên phải tinh chế bằng con đường hóa học. Thẹm 5*ml* H_2O_2 3% và 10*ml* dung dịch NaOH 20% vào dung dịch nóng chứa 200*g* $CuSO_4.5H_2O$ trong 1*l* nước, đun sôi lọc cô cho đến xuất hiện váng tinh thể và để nguội. Kết tinh lại hai lần các tinh thể vừa tách ra. Thành phẩm thu được không còn Fe và chứa tối đa 0,01% H_2SO_4. Nung muối 24 giờ ở 105°, khi đó monohydrat $CuSO_4.H_2O$ tạo thành và giữ thành phẩm trong bình hút ẩm có H_2SO_4 13% cho đến trọng lượng không đổi, muốn thế phải mất từ một đến hai ngày. Thành phẩm thu được tương ứng đúng công thức $CuSO_4.5H_2O$. Nó rất bền: tạo thành với nước một dung dịch hoàn toàn trong suốt và có thể dùng làm chất ban đầu để chuẩn độ.

3. Muốn điều chế thành phẩm khan, người ta đun nóng đồng thời trộn đều những tinh thể nhỏ $CuSO_4.5H_3O$ trong bát trên bếp cách cát ở nhiệt độ không quá 220°.

Nghiền nhỏ bột trắng thu được trong cái cối nóng và cho vào lọ khô đậy kín. Nếu nung quá nóng thành phẩm có màu xám.

GIẤY CHÌ

Tính chất

Giấy chì đen lại khi có mặt hydro sunfat (do tạo thành chì sunfua, PbS), người ta dùng nó để tạo ra những vết H_2S.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BHC 2061–49, giấy chì phải có màu trắng hay hơi vàng cũng được. Giấy phải chuyển màu trong nước dihydro sunfua có nồng độ 1: 1000 và 1: 10000.

Điều chế

Tẩm giấy lọc với dung dịch 10% $Pb(CH_3COO)_2$ (*tinh khiết*) và phơi khô ngoài không khí hoàn toàn không có H_2S.

GIẤY CONGO

Tính chất

Trong môi trường axit có màu chàm, còn trong môi trường kiềm trở lại màu đỏ (chuyểm từ màu chàm sang đỏ khi pH = 2–3).

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT 108–54, giấu chỉ thị cần phải có màu đỏ và phải thử độ nhạy của nó như sau. Khi nhỏ một giọt dung dịch đệm có pH = 5,6 lên giấy, màu của nó không được thay đổi. Khi nhỏ lên giấy một dung dịch đệm có pH = 2,6, màu giấy phải thay đổi từ đỏ sang chàm. Pha các dung dịch đệm dựa theo TCQG 4919–49.

Điều chế

Hòa tan 3*g* đỏ congo trong 400*ml* nước, tẩm dung dịch thu được lên giấy lọc và phơi khô.

GIẤY NGHỆ

Tính chất

Giấy màu vàng, trong môi trường kiềm thì biến thành màu nâu. Ta cũng được kết quả như vậy khi cho tác dụng axit boric.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BĐD N° 107–54, khi nhỏ lên giấy một dung dịch đệm có pH 7,4, màu của giấy không được thay đổi, khi dung dịch đệm có pH 10,55 màu của giấy phải thay đổi chuyển từ màu vàng sang nâu.

Điều chế

Ngâm 5*g* nghệ với 40*ml* rượu trong một chỗ tối trong mấy ngày liền, đồng thời thuyền xuyên lắc đều. Gạn lấy phần dung dịch, pha loãng với hỗn hợp 120*ml* rượu và 160*ml* nước, tẩm dung dịch thu được này lên giấy lọc, sau đó đem phơi ngoài không khí, nơi không có axit hay kiềm.

GIẤY PHENOLPHTHALEIN

Tính chất

Giấy phenolphthalein màu trắng, trong môi trường kiềm biến thành màu đỏ sẫm.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT 106–54, giấy phải có màu trắng. Khi nhỏ lên giấy một giọt dung dịch đệm có pH 10 (pha theo TCQG 4919–49), màu của giấy phải chuyển từ trắng sang hồng

Điều chế

Hòa tan 1g phenolphthalein trong 100*ml* dung dịch 95% rượu, đổ thêm vào đó, đồng thời lắc đều, 100*ml* nước và dùng dung dịch thu được này để tẩm lên giấy lọc, sau đó phơi khô.

GIẤY QUỲ

Tính chất

Giấy quỳ có màu hơi tím chàm (giấy chàm) hay loại màu hồng hơi tím tím (giấy đỏ); giấy chàm biến màu trong môi trường axit (hóa đỏ) và giấy đỏ biến màu trong môi trường kiềm (hóa chàm). Sự chuyểm màu xảy ra trong khoảng pH 6–7. phải bảo quản giấy quỳ trong các bình đậy kín.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT 111–52, khi nhỏ lên giấy đỏ một giọt dung dịch 0,01*N* NaOH, màu giấy phải chuyển từ hồng sang chàm nhạt. Khi nhỏ lên giấy chàm một dung dịch 0,01*N* HCl, màu giấy phải chuyển từ hồng sang chàm nhạt.

Điều chế

1. Để điều chế giấy quỳ chàm, ngâm một phần quỳ với sáu phần nước theo trọng lượng, thường xuyên lắc đều, lọc và chia đôi nước lọc thành hai phần. Rót H_3PO_4 loãng (trong trường hợp bất đắc dĩ, có thể dùng H_2SO_4) vào một phần cho đến khi có màu đỏ nhạt. Trộn cả hai phần nước lọc với nhau và tẩm lên giấy lọc rồi phơi ngoài không khí, nơi không có ánh sáng, không có hơi axit và kiềm tự do.

2. Hòa tan 2*g* azolitmin trong 200*ml* nước, lọc và thêm vào nước lọc 50*ml* rượu tinh khiết. Chia đôi dung dịch ra làm hai phần; thêm vào phần thứ nhất 6–8*ml* 0,1*N* H_2SO_4 cho đến khi có màu đỏ. Để lắng hai dung dịch trong một ngày đêm, lọc và dùng chúng để điều chế giấy quỳ đỏ và quỳ chàm theo như điểm *1*.

GIẤY TINH BỘT IOT

Tính chất

Khi có mặt các chất oxy hóa (đặc biệt các halogen tự do), giấy tinh bột iot có màu chàm, cho nên người ta dùng nó để nhận ra các chất oxy hóa. Cần phải bảo quản giấy trong các bình màu thẫm hay trong các bọc bằng giấy màu thẫm.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT 104–53, giấy chỉ thị phải có màu trắng. Khi nhỏ lên giấy một giọt dung dịch 0,01*N* $NaNO_2$ trong axit clohydric (1:10 theo thể tích) phải hiện ra màu chàm. Nhỏ lên giấy một giọt axit clohydric (1:10) không được có màu chàm hiện ra.

Điều chế

Khuấy đều 3*g* tinh bột với 25*ml* nước lạnh, thu được một thứ hồ nhão, đổ nó vào trong 225*ml* nước nóng. Thêm 1*g* KI, 1*g* Na_2CO_3 tinh thể và pha loãng thành 500*ml*; dùng dung dịch thu được này để tẩm lên loại giấy lọc không quá dày và phơi trong chỗ tối.

GIẤY TROPEOLIN (00)

Tính chất

Là một thứ giấy màu vàng, trong môi trường axit chuyển thành màu đỏ hơi hồng. Sự chuyển màu từ đỏ sang vàng xảy ra trong khoảng pH 1,3–3,2.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT 105–54, giấy chỉ thị phải có màu vàng đều và cần phải thử độ nhạy của giấy như sau:

Khi nhỏ lên giấy một giọt dung dịch đệm với pH 3,8 (pha theo TCQG 4919–49), màu của giấy không được biến đổi.

Khi nhỏ lên giấy một giọt 0,1*N* H_2SO_4, màu phải chuyển từ vàng sang nâu đỏ hồng.

Điều chế

Pha một dung dịch nước 3% tropeolin 00 và dùng dung dịch này để tẩm lên giấy lọc. Khi phơi, màu thẫm của giấy lúc đầu sẽ chuyển thành màu vàng.

HOPCALIT

Hopcalie

Tính chất

Hopcalit là hỗn hợp các oxyt hoạt động của các kim loại. Nó là chất xúc tác rất tốt cho sự oxy hóa CO thành CO_2 bởi oxy không khí ở nhiệt độ thấp. Người ta phân chia ra hopcalit hai cấu tử và hopcalit bốn cấu tử.

A. Điều chế hopcalit hai cấu tử

Trộn kỹ 60*g* MnO_2 hoạt tính (điều chế bằng hạn theo phương pháp *1*) với 40*g* CuO đã sấy khô ở 110–120° trong sáu giờ. Dùng máy ép với áp suất 250*at* để ép thành viên.

B. Điều chế hopcalit bốn cấu tử(*)

Trộn 30*g* MnO_2 hoạt động, 30*g* CuO và 15*g* Co_2O_3, thêm 240*ml* dung dịch $AgNO_3$ 3%, đun cách thủy và vừa trộn mạnh vừa cho thêm 35*ml* dung dịch NaOH 5%. Sau một giờ lấy nước ra rửa kết tủa, lúc đầu rửa gạn, sau rửa trên phễu để tách cho đến khi nước rửa không còn có phản ứng kiềm. Sấy khô thành phẩm ở 110°, sau đó nghiền thành bột mịn và ép thành viên với áp suất 250*at*. Đập vỡ viên, dùng bộ rây để chọn hạt cỡ 2–2,5*mm*, đem sấy ở 180° và bỏ vào lọ có nút nhám.

HỒ TINH BỘT

Starch solution *Starkelosung*

Điều chế

1. Nghiền 1*g* tinh bột với một ít nước cất và rót thể cháo lỏng thu được thành một tia nhỏ vào cốc chứa 100*ml* nước sôi. Đun

---

(*) Để điều chế hopcalit Co_2O_3, người ta rót dung dịch 10% NaOH vào dung dịch chứa 50g $CoSO_4.7H_2O$ trong 200ml nước cho đến khi $Co(OH)_2$ kết tủa hoàn toàn. Bằng cách cho thêm vào 60ml nước brom bảo hoà, $Co(OH)_2$ sẽ chuyển thành Co–OH, sau đó đun nóng hỗn hợp để đuổi hết mùi brom. Rửa gan kết tủa Co_2O_3 lọc hút kết tủa và dùng nước để rửa sạch ion SO_4^{2-}, rồi sấy khô trong thời gian 6 giờ ở nhiệt độ 112 – 120°.

sô, để yên và gạn (hay lọc) khỏi kết tủa giống như bông có thể tạo ra. Dung dịch thu được chóng bị hỏng, muốn cho vật trong suốt theo ý một số tác giả, thì nên cho vào đó một ít axit xalixylic hay KOH.

2. Điều chế dung dịch tinh bột bền bằng cách nghiền 5*g* tinh bột lấy từ khoai tây với 10*g* HgI_2 màu đỏ và một ít nước cho đến khi thu được thể bột nhão lỏng, rồi vừa lắc vừa rót nó vào 1*l* nước sôi. Đun sôi 2 phút nữa, để nguội và gạn dung dịch trong suốt khỏi kết tủa. Cứ 200*ml* dung dịch chuẩn thì cần lấy 2*ml* hồ tinh bột.

HỒ TINH BỘT KẼM – IOT

Zinc Jodide starch solution *Jodzinkstärkelosung*

Điều chế

Đun sôi 5*g* tinh bột, 20*g* $ZnCl_2$ (*t.k.p.t*) và 100*ml* nước đến khi hòa tan hoàn toàn tinh bột, thỉnh thoảng thêm nước bù vào lượng đã bay hơi. Thêm 2*g* ZnI_2, pha loãng dung dịch với nước thành 1*l* và lọc. Đựng nước lọc trong bình có nút để ở chỗ tối, vì thuốc thử nhanh chóng bị ánh sáng làm hỏng.

HỒ TINH BỘT (TAN ĐƯỢC)

Amylum solubile *Starch* *Stark*

Tính chất

Hồ tinh bột tan được một chất bột trắng mịn, tan được trong nước nóng.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm có độ tinh khiết làm thuốc thử như sau (theo TC TCHC – 27/1868) (%):

Tạp chất	
Độ ẩm	12
Tro (chuyển thành chất khô)	0,3

Độ axit của chất khô	Không được quá 20*ml* dung dịch 0,1*N* NaOH đối với 100*g* hồ tinh bột.
Axit vô cư tư do	không có
Chất khử (dextrin, đường chuyền	không có

Ngoài ra, thành phẩm cần phải được kiểm tra như sau:

1. *Độ tan.* Lấy 100*ml* nước cất đun sôi, cho vào từ từ, đồng thời khuấy đều, 1*g* hồ tinh bột nghiền nhỏ. Hồ tinh bột phải tan hết mà không đóng cặn (nước có màu hơi đục là được).

2. *Tác dụng với iot.* Lấy 5*ml* dung dịch điều chế theo phương pháp *1*, pha loãng với nước thành 100*ml* và thêm vào đó hai giọt dung dịch 0,1*N* iot. Phải có màu chàm tinh khiết hiện ra.

Điều chế

Lấy cốc loại một lít, rót vào đó 350*ml* axit clohydric (*t.k.p.t,* t.l. riêng 1,06), cho que khuấy quay và từ từ rắc vào 450–500*g* tinh bột. Nhiệt độ trong khi khuấy không trộn quá 25°, khi đó vỏ ngoài của hạt tinh bột sẽ bị phá hủy.

Sau 10–12 giờ đem thử độ tan của hồ tinh bột như sau: lọc hút một ít hồ tinh bột, lấy một mẫu (1*g*) cho vào 100*ml* nước cất, nó phải tan hết và cho một dung dịch trong suốt.

Sau đó rửa gạn hồ tinh bột, cho vào phễu lọc hút, rồi rửa với nước lạnh, cho đến khi đạt được phản ứng trung hòa với thuốc thử congo và phơi khô ở nhiệt độ không quá 25° (nếu quá, hồ tinh bột sẽ mất tính tan). Thu được 400–500*g* (tùy thuộc vào độ ẩm ít hay nhiều).

HỖN HỢP EXCA

Tính chất

Là chất bột xốp, màu trắng. Đó là hỗn hợp Na_2CO_3 và MgO. Dùng để xác định hàm lượng lưu huỳnh trong than.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 5144–49, thành phẩm loại thuốc thử phải là chất bột nhỏ, nhẹ, màu trắng, với hàm lượng Na_2CO_3 vào khảong 34–41% và MgO vào khoảng 59–66%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép (%) trong hỗn hợp:

Lưu huỳnh tổng cộng (qui ra S) 0,006

Chất không tan trong HCl và chất kết tủa với H_2SO_4 từ dung dịch chứa axit clohydric (tổng cộng) 0,05

Điều chế

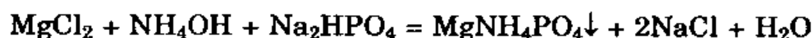
Thêm từng ít một 400*g* MgO "không có lưu huỳnh" vào 200*g* Na_2CO_3 (*t.k.h.h*) trộn cẩn thận hỗn hợp, rồi dùng cái rây bằng lục mỏng để rây.

HỖN HỢP MAGIÊ

Magnesia mixture *Magnesiamixtur*

Tính chất

Đó là dung dịch trong suốt không màu của $MgCl_2$, NH_4Cl và NH_4OH, tạo với các ion PO_4^{3-} hay AsO_4^{3-} những kết tủa tinh thể màu trắng của các muối kép, thí dụ:



$$MgCl_2 + NH_4OH + Na_2HPO_4 = MgNH_4PO_4\downarrow + 2NaCl + H_2O$$

Điều chế

1. Hòa tan 100*g* $MgCl_2.6H_2O$ (*t.k.p.t*) và 125*g* NH_4Cl (*t.k.p.t*) trong 150*ml* nước cất và rót vào dung dịch thu được 500*ml* NH_4OH (*t.k.p.t,* t.l. riêng 0,928).

2. Theo phương pháp khác, hòa tan 550*g* $MgCl_2.6H_2O$ và 1050*g* NH_4Cl trong nước, rót vào dung dịch 3,5*l* NH_4OH (t.l. riêng 0,91) và pha loãng với nước thành 10*l*.

HỢP KIM DEVACDA

Devarda's alloy *Devarda'sche Legierung*

Tính chất

Là một chất khử tốt. Tính chất khác biệt của hợp kim này là giòn, do đó cũng dễ nghiền thành bột nhỏ như thủy tinh. Người ta sử dụng nó dựa trên cơ sở là khi dùng nó để khử thì bụi đồng sẽ còn lại, đồng thời bảo đảm cho quá trình sôi được đều, không bục lên khi chưng cất.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Trộn 50*g* vỏ bào đồng, 45*g* nhôm "bột" và 5*g* kẽm hạt, cho hỗn hợp vào chén bằng đất sét, rồi trát kín bằng đất sét (để tránh sự oxy hóa) và nung trong lò nung chén có dây quấn bằng platin ở nhiệt độ 1000° trong vòng 1 giờ. Rót từ từ hợp kim còn lỏng vào bát có nước lạnh (tránh để bắn tung tóe, cần đeo kính) ở đó nó sẽ đông cứng lại.

HỢP KIM VUT

(Kim loại vut)

Wood's metal *Woods metall*

Tính chất

Là kim loại óng ánh có t.l. riêng 9,765, nóng chảy ở 71°. Dùng hợp kim Vut dựa trên tính dễ nóng chảy của nó.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BHC 3348–52, thành phẩm tinh khiết phải có(*) T đông đặc trong khoảng 70–72°.

Điều chế

Cho một ít parafin (để bảo vệ tránh sự oxy hóa) và 20*g* bitmut kim loại vào trong một bát sứ lớn, bát sứ được đặt vào lò, ở giữa một miếng cáctông amiăng. Đun nóng đến khi nóng chảy bitmut, sau đó thêm tiếp 5*g* chì, 2,5*g* thiếc và 2,5 cadimi. Khi các kim loại đã nóng chảy, có thể nhận thấy được điều đó khi dùng một đũa sắt để khuấy hỗn hợp, người ta rót chất nóng chảy vào nước.

Đuổi những vết parafin cuối cùng khi rửa hợp kim bằng benzen hoặc bằng ête. Muốn làm cho hợp kim đạ được tinh chế thành dạng viên người ta rót từng giọt hợp kim đang nóng chảy vào nước lạnh.

(*) Tiến hành khử trong ống nghiệm (dưới lớp nước) khi đun nóng trên nồi cách thuỷ và để nguội từ từ.

HYDRAZIN

Hydrazinum *Hodrazine* *Hydrazin*

N_2H_4 TLPT 32,048

Tính chất

N_2H_4 là chất lỏng không màu, bốc khói mạnh ngoài không khí, t.l. riêng 1,011. Khi hóa rắn nó tạo thành những tinh thể nóng chảy ở +1,4°, T sôi 113,5° ở 761,5*mmHg* và 56° ở 71*mmHg*.

Hydrazin rất bền, chỉ trên 350° mới phân hủy thành nitơ vá amoniac. Nó cháy cho ngọn lửa màu tím. Tan trong nước và alcol (metylic, etylic, propylic, butylic và amylic) theo bất cứ tỷ lệ nào.

Hydrazin là chất khử mạnh.

Bảng 142 – *Tỷ trọng các dung dịch nước N_2H_4*

N_2H_4 %	d_4^{15}	N_2H_4 %	d_4^{15}	N_2H_4 %	d_4^{15}
1	1,0002	18	1,0186	50	1,044
2	1,0013	22	1,0228	55	1,046
4	1,0034	16	1,0267	60	1,047
6	1,0056	30	1,0305	70	1,046
8	1,0077	35	1,035	80	1,038
10	1,0099	40	1,038	90	1,030
14	1,0143	45	1,042	100	1,011

Điều chế

Hơi nóng của hydrazin đôi khi bị nổ khi tiếp xúc với không khí cho nên mọt thí nghiệm liên quan đến việc cất hydrazin đều cần phải làm trong dòng khí nitơ.

Vì tác dụng phá hoại mắt và đường hô hấp nên cần làm thí nghiệm trong tủ hút và phải đeo kính bảo hiểm.

Hydrazin được điều chế bằng cách đun nóng hydrazin–hydrat với chất hút nước thích hợp.

1. Cho 100*g* BaO vào bình cầu có ống sinh hàn ngược. Dùng nước đá làm lạnh, bỏ (từng lượng 5*g*) 100*g* hydrazin–hydrat

$N_2H_4.H_2O$ vào bình. Đun sôi hỗn hợp trong khí quyển nitơ và để yên trong một đêm. Lấy chất lỏng đổ vào dụng cụ (có các ống chấp nối) và cất trong chân không ở áp suất 50–80 *mmHg*. Lấy hydrazin 93% đã cất được, trộn một lần nữa với BaO, đun sôi và cất như trên. Làm lạnh đến 0° phần đã cất được khi cất chân không lần thứ hai và đổ ra phần chất lỏng có lẫn cả những tinh thể lắng xuống. Các tinh thể là hydrazin hầu như tinh khiết.

2. Đun nóng hỗn hợp 100*g* hydrazin–hydrat và 100*g* NaOH đến 112–113° trong bình cầu có ống sinh hàn ngược, trong khí quyển nitơ đến khi kiềm hòa tan hoàn toàn. Sau đó nối ống sinh hàn đặt nghiêng với bình hứng cất hydrazin, nâng nhiệt độ lên đến 150°. Cần cất trong khí nitơ và trong dụng cụ thủy tinh nhám hoặc có nút lie.

Điều chế gần được 55*g* hydrazin.

HYDRAZIN

Hydrazinum hydrochloricum — *Hydra chloride* — *Hpdrazin chlohydrat*

$N_2H_4.2HCl$ TLPT 104,978

Tính chất

$N_2H_4.2HCl$ là những tinh thể không màu hình kim hoặc hình lập phương. T.l. riêng 1,423. T chảy 198°, phân hủy ở nhiệt độ cao hơn. Dễ tan trong nước (dung dịch bão hòa ở 23° chứa 27,2% $N_2H_4.2HCl$).

Bảng 143 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $N_2H_4.2HCl$*

$N_2H_4.2HCl$ %	d_4^{20}	$N_2H_4.2HCl$ %	d_4^{20}	$N_2H_4.2HCl$ %	d_4^{20}
1	1,0062	6	1,0255	15	1,0675
2	1,0098	8	1,0340	20	1,0923
4	1,0170	10	1,0436	25	1,1183

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 5856–51, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99% $N_2H_4.2HCl$, thành phẩm hạng *tinh khiết* ít nhất 98%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $N_2H_4.2HCl$ các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Bã còn lại sau khi nung	0,05	0,10
Sunfat (SO_4)	0,002	0,005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001	0,002
Sắt (Fe)	0,0005	0,001
HCl tự do	1,39	2,08

Điều chế

1. Người ta điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* theo phương pháp sau:

Đun sôi dung dịch 50*g* $N_2H_4.H_2SO_4$ (*t.k.p.t*) trong 150*g* nước, vừa khuấy vừa đổ dần dung dịch nóng chứa 93,9*g* $BaCl_2.2H_2O$ (*t.k.p.t*) trong 150*ml* nước. $BaSO_4$ lắng xuống. Đun sôi vài phút và để yên trong chỗ tối. Sau đó thử xem đã kết tủa hoàn toàn chưa, nếu thêm $BaCl_2$ chưa đủ thì phải đun nóng lại dung dịch và cho thêm từng giọt dung dịch $BaCl_2$ cho đến khi không tạo nên kết tủa nữa. Nếu trong dung dịch có dư ion Ba^{2+} thì cần thêm vài giọt H_2SO_4 loãng.

Lọc dung dịch lấy kết tủa $BaSO_4$ rửa nước. Đun cách thủy nước lọc và rửa cho đến khi bắt đầu kết tinh.

Để nguội, $N_2H_4.2HCl$ sẽ kết tinh. Tách tinh thể ra và sấy khô trong bình phòng ẩm. Cô nước cái, còn có thể thu thêm một lượng thành phẩm.

Kết quả thu được 35*g*.

2. Nếu có hydrazin–hydrat, vừa khuấy vừa thêm khi nguội (không quá 60°) axit clohydric (hạng *tinh khiết*, t.l. riêng 1,19) đến phản ứng axit đối với congo, phải dùng khoảng 320*ml* axit.

Cho thêm vào dung dịch đó cùng một lượng bằng ấy axit clohydric rồi để yên trong 8 giờ ở nhiệt độ 20°. Tách các tinh thể đã lắng xuống, rửa với nước lạnh (ba lần, mỗi lần 50*ml*) và sấy khô ở nhiệt độ không quá 40°.

Kết quả thu được 180*g* (52%).

HYDRAZIN–HYDRAT

Hydrazinum hydricum *Hydrazine hydrate* *Hydrazin hydrat*

$N_2H_4.H_2O$ TLPT 50,064

Tính chất

$N_2H_4.H_2O$ là chất lỏng ít linh động, t.l. riêng 1,03 bốc khói ngoài không khí, mùi đặc biệt nhẹ, có phản ứng kiềm mạnh. T sôi 118,5° ở 740*mmHg* và 47° ở 26*mmHg*. Khi ướp lạnh đến dưới –40° nó hóa rắn. Nó tan trong nước và rượu, không tan trong ête, clorofom và benzen. Nó hút ẩm. Các hằng số phân ly của hydrazin–hydrat (là chất bazơ): $K_1 = 8{,}5.10^{-7}$, $K_2 = 8{,}4.10^{-16}$. ngoài không khí nó hấp thụ CO_2. hydrazin–hydrat là chất khử mạnh. Hydrazin–hydrat (và hydrazin) ăn mòn mạnh thủy tinh và cao su. Hơi của nó làm bỏng da.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 5832–51, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99,5% $N_2H_4.H_2O$ và thành phẩm *tinh khiết* chứa ít nhất 99%. Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $N_2H_4.H_2O$ các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Bã sau khi nung	0,005	0,02
Clorua (Cl)	0,002	0,005
Sunfat (SO_4)	0,001	0,005
Sắt (Fe)	0,0001	0,0005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,002

Điều chế

Hơi nóng của hydrazin–hydrat nổ khi tiếp xúc với không khí, cho nên mọt thí nghiệm phải đun nóng hydrazin–hydrat hoặc

phải cất thì cần làm trong dòng khí nitơ, vì hơi của nó có tác dụng phá hoại mắt, da và đường hô hấp nên cần làm thí nghiệm trong tủ hút và đeo kính bảo hiểm.

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* thì làm như sau:

Lấy cốc sứ cỡ 1*l* lắp vào cốc một que khuấy, bỏ vào 170*g* hydrazin sunfat $N_2H_4.4H_2SO_4$ và 400*ml* rượu. Khuấy liên tục và thêm trong 15*ph*, 99*ml* dung dịch NaOH 30–35%, tiếp tục khuấy trong 1,5–2 giờ và tách kết tủa natri sunfat. Đổ dung dịch (khoảng 570*ml* vào bình cầu bằng thủy tinh pirex và đun nóng trên nồi cách dầu ở 100° để cất rượu (khoảng 350*ml*).

Để nguội phần còn lại và đổ vào một bình cầu bằng bạc (hoặc thép không gỉ) và ống sinh hàn và cất trong dòng khí nitơ. Hứng chất lỏng vào bình tráng parafin. Ở 70–110°, cất được hydrazin nồng độ thấp, ở 111–115° cất được 35–38*g* dung dịch hydrazin trong $N_2H_4.H_2O$. phân tích lượng N_2H_4 trong phần cất này, cho thêm một lượng nước cần thiết để tạo nên $N_2H_4.H_2O$ 100%.

Kết quả thu được 37–40*g* (khoảng 60%).

HYDRAZIN SUNFAT

Hydrazinum sulfuricum *Hydrazin sulfate* *Hydrazin sulfat*

$N_2H_4.H_2SO_4$ TLPT 130,130

Tính chất

$N_2H_4.H_2SO_4$ là những tinh thể không màu thuộc hệ thoi. T.l. riêng 1,378. Ở 245° nó nóng chảy và phân hủy. Nó tan trong nước, không tan trong rượu. Nó là một chất khử mạnh.

Bảng 144 – *Độ tan $N_2H_4.H_2SO_4$ trong nước*

t°C	$N_2H_4.H_2SO_4$ %	t°C	$N_2H_4.H_2SO_4$ %
20	2,794	50	6,538
25	3,302	60	8,322
30	3,746	70	10,495
40	3,987	80	12,580

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 5841–51, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 98,5% $N_2H_4.H_2SO_4$ và thành phẩm *tinh khiết* ít nhất 98%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $N_2H_4.H_2SO_4$ các hạng (%):

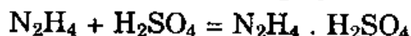
Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,002	0,005
Bã sau khi nung	0,05	0,1
Clorua (Cl)	0,002	0,005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001	0,0025
Sắt (Fe)	0,0005	0,001
H_2SO_4 tự do	1,88	2,26

Điều chế

1. Người ta điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* theo phương pháp sau:



$$NH_2CONH_2 + NaClO + NaOH = N_2H_4 + NaCl + NaHCO_3$$



$$N_2H_4 + H_2SO_4 = N_2H_4\ .\ H_2SO_4$$

Điều chế trước dung dịch NaClO bằng cách cho 70*g* clo (dùng để kiểm tra) đi qua hỗn hợp gần 200*g* nước đá và dung dịch chứa 100*g* NaOH trong 200*ml* nước *(trong tủ hút)*. Khi cho khí clo lội qua, cần phải luôn giữ nhiệt độ ở mức +5°.

Đổ 60*ml* dung dịch NaOH (t.l. riêng 1,37–1,38) vào cốc bằng thép không gỉ, trong cốc có quye khuấy, nhiệt kế và phễu nhỏ giọt đặt gần tới đáy. Dùng hỗn hợp nước đá và muối để làm lạnh cốc. Khuấy và cho thêm chất xúc tác là dung dịch đậm đặc 0,3*g* $MnSO_4.5H_2O$ (hoặc 0,1*g* $MnCl_2.\ 4H_2O$). Ở 0°, đổ vào 15*g* urê kỹ thuật (tính 100%), giảm nhiệt độ xuống âm 7 – 5° và thêm dần 125*ml* dung dịch NaClO đã lọc và được ướp lạnh tới 3–5° dưới không. Cho đến khi phản ứng kết thúc, nhiệt độ vẫn không được cao quá +10°. Khuấy trong 10*ph* rồi đun rất từ từ dung dịch trên nồi cách thủy (2° trong một phút) đến 63–65° và để nguội đến nhiệt độ phòng. Việc chế hóa tiếp nữa sẽ phụ thuộc vào yêu cầu của thành phẩm cuối cùng.

a) Muốn điều chế thành phẩm hạng *kỹ thuật* thì lấy 140*ml* H_2SO_4 50% (*tinh khiết*) vào bát sứ. Khuấy mạnh và dùng phễu nhỏ giọt cho thêm dung dịch hydrazin đã điều chế trên đây, cần đảm bảo nhiệt độ không cao quá 40–50°. Để nguội đến 22–25° (không được thấp hơn), tách kết tủa $N_2H_4.H_2SO_4$ rửa ba lần, mỗi lần 10*ml* nước và sấy khô trên miếng da cừu ở 50–70°.

Kết quả thu được 19–23*g* (60–70%).

b) Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* thì lấy 300*ml* hydrazin vừa điều chế theo phương pháp trên đây, cho vào bình cầu, thêm 20*g* axeton tinh khiết đã cất lại, lắc trong 20–30*ph* rồi cất lấy phần ở 93–97° (axeton hydrazon).



$$N_2H_4 + (CH_3)_2CO \rightarrow (CH_3)_2C = NNH_2 + H_2O$$

Cho thêm 84*g* dung dịch H_2SO_4 30% (*t.k.h.h*) vào chất lỏng đã cất được, đun cách thủy dung dịch đến khi còn 60*ml*, để nguội, tinh thể $N_2H_4.H_2SO_4$ sẽ tách ra như đã nói ở phần điều chế thành phẩm *kỹ thuật*.

Kết quả thu được là 15–16*g* (khoảng 50%).

2. Nếu có hydrazin–hydrat tinh khiết thì có thể điều chế dễ dàng hydrazin sunfat hạng *t.k.p.t.*

Trong bát sứ cỡ 1*l* hòa tan 145*ml* H_2SO_4 (*t.k.h.h,* t.l. riêng 1,84) vào 500*ml* nước. Để nguội dung dịch đến 20–25°, vừa khuấy vừa thêm dần 125*ml* $N_2H_4.H_2O$ (*tinh khiết*) nhiệt độ không cao quá 60°. Khuấy trong một giờ và để nguội. Tách những tinh thể đã lắng xuống, rửa nước và sấy khô ở nhiệt độ không quá 60°.

Kết quả thu được 250*g* (77%).

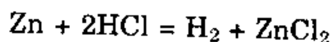
HYDRO

Hydrogenium	*Hydrogen*		*Wasserstoff.*
H_2		TLPT	1,008
		TLPT	2,016

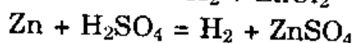
Tính chất

H_2 là chất khí không màu, không mùi, không vị, khi cháy cho ngọn lửa màu lam nhạt. Nó ngưng lại thành chất lỏng trong suốt, t.l. riêng 0,07, sôi ở –252,79°. Ở 257,14°, đông đặc thành tinh thể trong suốt. 1*l* hydro ở điều kiện tiêu chuẩn nặng 0,08995*g*. Rất ít tan trong các chất lỏng, một thể tích rượu ở nhiệt độ thường hấp thụ 0,069 thể tích H_2. Một thể tích nước, 0,018 thể tích H_2. nhiều kim loại nung nóng (Pd, Phân tích, Fe, Cu) hấp thụ nhiều hydro ở 180°, nó hóa hợp chậm với oxy, ở 600° – nổ. Với flo, phản ứng nổ ngay khi lạnh và trong bóng tối, với clo chỉ phản ứng mạnh (nổ) khi có ánh sáng mặt trời chiếu vào. Nói chung, hydro thu động ở nhiệt độ thấp nhưng hết sức hoạt động ở nhiệt độ cao hoặc có mặt chất xúc tác.

Điều chế



$$Zn + 2HCl = H_2 + ZnCl_2$$

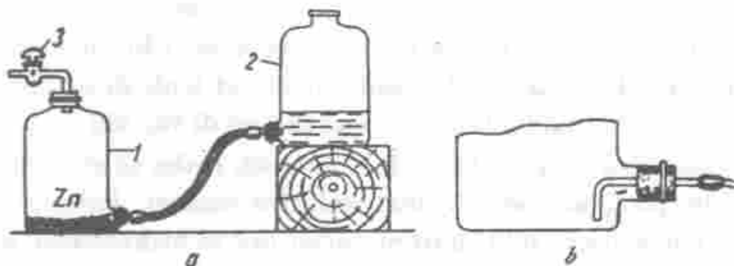


$$Zn + H_2SO_4 = H_2 + ZnSO_4$$

Hydro thường điều chế bằng cách cho kẽm tác dụng với axit clohydric (một thể tích HCl, t.l. riêng 1,19, với một thể tích nước). Axit sunfuric (một thể tích H_2SO_4, t.l. riêng 1,84 với tám thể tích nước). Tốt hơn hết nên điều chế trong bình Kíp. Nếu kẽm rất tinh khiết thì khí sinh ra rất chậm, muốn đẩy nhanh quá trình cho thêm vài giọt dung dịch $CuCl_2$ (nếu dùng H_2SO_4 thì cho thêm $CuSO_4$). Đồng bị đẩy ra bám lên kẽm và cùng với kẽm tạo nên cặp ganvanic.

Khi không có bình Kíp, ta có thể dùng dụng cụ vẽ trong *h 27a*. Dụng cụ gồm hai bình *1* và *2* có lỗ ở phía dưới, các lỗ này thông với nhau bằng một ống cao su. Bỏ kẽm hạt vào bình *1*, dùng nút có vòi *3* đậy miệng bình lại. Đổ axit vào bình *2*.

Khi mở vòi *3*, axit ở bình *2* chảy xuống bình *1* và phản ứng với kẽm. Nếu đóng vòi *3* thì áp xuất gây ra bởi khí hydro sẽ đẩy axit chảy ngược lên bình *2* và phản ứng ngừng. Lỗ ở phía dưới của bình *1* phải ở sát đáy bình, nếu trường hợp nó ở cao hơn đáy thì phải dùng nút có ống uốn cong trở xuống như hình *h.27h*.



Hình 27. Dụng cụ điều chế hydro.
a) 1. Bình đựng kẽm; b) Nút có ống uốn cong
2. Bình đựng axit lắp vào bình 1
3. Vòi

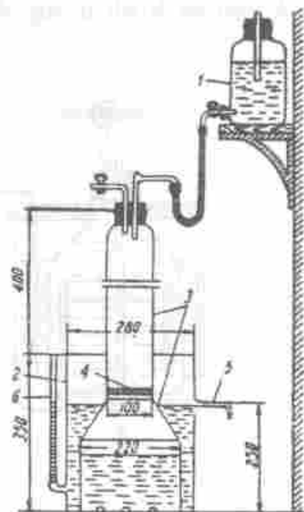
Muốn điều chế một lượng nhiều hydro theo phương pháp trên, thì dùng một loại máy (*h.28*) rất thường dùng để điều chế cả khí khác nữa (H_2S, CO_2).

Máy gồm ba phần: bình chứa axit dự trữ *1*. bình chứa axit phản ứng *2* và bình thoát khí *3*. Ở phía dưới của hình thoát khí *3* có một số lỗ, phần trên là một ống tròn trong có lưới *4*, trên lưới để kẽm hạt. Trên kẽm để một ít bông thủy tinh và để axit được phân phối đều. Vòi *5* dùng để axit đã dùng chảy ra.

Máy có thể làm bằng thủy tinh, hợp kim chịu axit hoặc chất dẻo.

Nếu máy làm bằng thủy tinh thì bình thoát khí phải gồm hai bộ phận nhám chắp với nhau. Nếu máy làm bằng chất không trong suốt thì ở ngoài phải có ống 6 chỉ mức axit.

Khi thực hiện phản ứng, áp suất trong bình bằng hiệu của hai mức



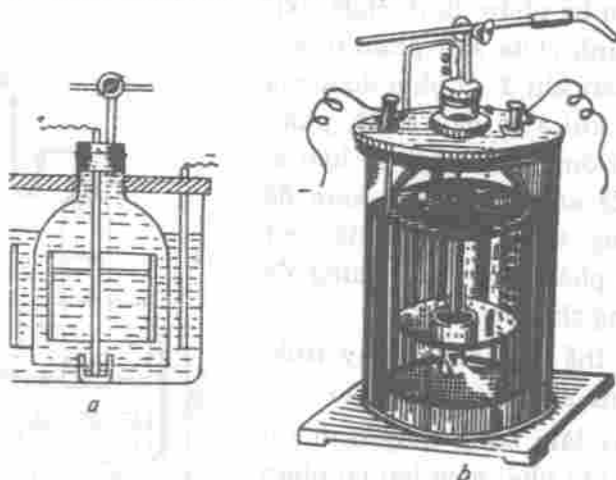
Hình 28. Máy điều chế lượng lớn hydro.

1. Bình chứa axit dự trữ; 2. Bình chứa axit phản ứng; 3. Bình thoát khí; 4. Lưới; 5. Vòi; 6. Ống chỉ mức.

axit trong bình 2 và bình 3. với kích thước của máy đã chỉ dẫn trong hình vẽ, hiệu đó không thể qua 1250*mm*. Khi áp suất vượt quá đại lượng đó, hydro sẽ đẩy axit chiếm hết bình thoát khí chui qua lỗ ở phía dưới của bình nổi bọt qua axit và đi vào khí quyển.

Khi dùng kẽm và axit không đủ tinh khiết, hydro có chứa các tạp chất: hydro photphua, asen hydrua, anhydrit sunfurơ, dinitơ oxyt và nitơ oxyt khí cacbonic, nitơ, dihydro sunfua, oxy và hydrocacbon. Muốn tinh chế, ta cho khí sục qua dung dịch sunfocromic (100*g* $K_2Cr_2O_7$ và 50*g* H_2SO_4 đặc trong 1*l* nước) hoặc dung dịch $KMnO_4$ trong kiềm rồi làm khô bằng $CaCl_2$ hay P_2O_5. Sau đó trong hydro vẫn còn lẫn rất ít tạp chất không khí. Để loại sạch oxy là khí thường gây tác hại, cho khí đi qua ống thủy tinh đốt nóng có đựng đồng khử. Việc loại sạch nitơ rất khó khăn.

2. Hydro có độ tinh khiết cao chỉ có thể điều chế bằng phương pháp điện phân. Người ta dùng máy sau đây: *h.29a* vẽ sơ đồ máy và *h.29b* vẽ hình dạng chung của máy.



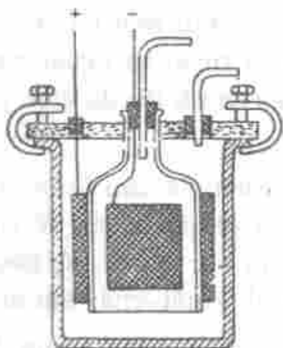
Hình 29. Bình điện phân điều chế hydro.

a) Sơ đồ của bình; **b) Hình dạng chung của bình.**

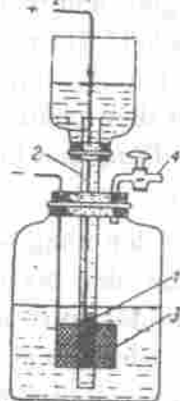
Lấy một cái chuộng phần trên nối với một vòi có ba nhánh đặt vào trong một bình thủy tinh đựng chất điện phân là dung dịch NaOH 30%. Điện cực là hai lá sắt tây mạ niken. Một lá để

trong chuông (âm cực), một lá để ngoài (dương cực). Trước khi mắc điện cần phải xem đã mắc đúng cựa chưa (có thể nổ). Đổ một lớp dầu rất mỏng lên trên chất lỏng ở quanh chuông để giữ cho chất lỏng không bay hơi.

Trước hết đuổi không khí ra khỏi chuông để cho chất điện phân chiếm đầy cả chuông và vòi. Khóa vòi lại, mắc dòng điện một chiều (110V), dùng biến trở điều chỉnh cường độ dòng điện trong khoảng 10A (không quá). Do hydro sinh ra nên mức chất điện ly ở trong chuông hạ xuống, cuối cùng toàn bộ âm cực không nhúng trong chất lỏng nữa, cho nên dòng điện bị ngắt, (với dòng điện 10A và dung tích của chuông đến phần dưới của âm cực lá 1*l* thì dòng điện sẽ bị ngắt sau 15–20*ph*).



Hình 30. Sơ đồ của bình điện phân đơn giản để điều chế hydro (bình Xipcốp).



Hình 31. Bình điện phân đơn giản để điều chế hydro (bình Azi-khin)

1. Dương cực bằng sắt; **2.** Ống thuỷ tinh (màng ngăn); **3.** Âm cực; **4.** Vòi dẫn khí hydro.

Ngay khi mức chất điện ly giảm xuống, âm cực còn tiếp xúc một ít với chất lỏng, lá sắt được nung nóng ngay tức khắc, ta nghe tiếng động giống như khi dùng cái ngắt điện. Nếu máy không kín thì không khí có thể lọt vào máy tạo thành hỗn hợp nổ ở trong chuông, hỗn hợp này sẽ bốc cháy vì lá sắt đã được nóng lên. Để ngăn ngừa hiện tượng đó, ta phải làm như sau: nối

âm cực với một thanh niken thẳng đứng và nhúng sâu dưới điện cực vài centimet. Để đầu cuối của thanh niken vào đáy của bát sứ, đáy bát thấp hơn phía dưới của âm cực 1*cm*, cho nên nếu khi lá sắt không tiếp xúc với chân điện ly thì dòng điện vẫn tiếp tục đi qua thanh niken, thanh này cần có tiết diện như thế nào để dòng điện không giảm xuống nhiều lắm.

Chất điện phân tiếp tục giảm xuống, dòng điện sẽ ngắt khi mức chất lỏng hạ thấp xuống dưới đáy bát sứ:

Cũng có thể dùng một bình điện phân đơn giản hơn (*h.30*) và dễ làm trong phòng thí nghiệm. Điện cực là những lưới sắt, chất điện phân là dung dịch KOH 30%, công suất của máy là 15*l/giờ*.

Đơn giản hơn nữa là bình điện phân dung dịch NaOH 3–10% vẽ trong *h.31*. Dương cực *1* bằng sắt nằm trong ống *4*. Âm cực *3* là lưới sắt bọc lấy ống *2*. Hydro sinh ra sẽ tập hợp lại trong bình, đẩy chất điện phân dư lên bình trên và thoát ra ngoài qua vòi *4* có khóa. Dùng một biến trở đèn để điều chỉnh tốc độ điện phân.

Chú ý:

1. Lúc đun nóng hoặc đốt hydro cần hết sức cẩn thận vì dễ nổ. Luôn luôn phải lấy hydro vào ống thử và đốt trước để thử: nếu trong khí đó còn có nhiều không khí thì khi đốt sẽ nổ, nếu hydro tinh khiết hơn thì sẽ cháy phụt, nếu tinh khiết–cháy êm dịu.

2. Để tránh không cho ngọn lửa hydro chạy vào trong dụng cụ điều chế hydro, người ta dùng một ống thủy tinh dài 10*cm* và đường kính 10*mm*. Trong ống để 10 vòng lưới nhỏ dính sát vào thành ống và cách nhau bằng những cục bông nhỏ. Nối ống này vào máy điều chế khí hydro.

HYDRO PEOXYT

Hydrogenium Peroxydatum   *Hydrogen dioxide*   *Wasserstoffsu peroxyd*

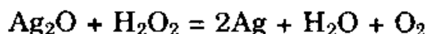
Perhydrol   *Perhydrot*

Hydrogen peroxide

H_2O_2 TLPT 34,016

Tính chất

H_2O_2 tinh khiết là chất lỏng đặc, không màu, t.l. riêng 1,465 (ở 0°) có phản ứng axit. T chảy –0,89°. T sôi 80,2° ở áp suất 47*mmHg*. Nó có mùi giống axit nitric. Khi để lâu nó phân hủy thành nước và oxy, khi pha loãng, dung dịch bền hơn. H_2O_2 là chất oxy hóa mạnh. Trong một số trường hợp H_2O_2 có thể khử, ví dụ bạc oxyt đến bạc kim loại.

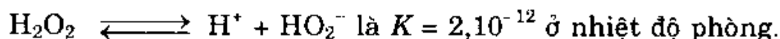


$$Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag + H_2O + O_2$$

H_2O_2 đậm đặc làm các chất hữu cơ bốc cháy và nổ khi tương tác với MnO_2.

H_2O_2 rơi vào da làm bỏng và ngứa, da bị trắng ra. Sau khi rửa vết thương với nước, các hiện tượng trên biến mất.

H_2O_2 hòa tan với bất kỳ tỷ lệ nào trong nước, rượu và ête. Hydro peoxyt là một axit rất yếu. Hằng số phân ly thứ nhất.



$H_2O_2 \rightleftarrows H^+ + HO_2^-$ là $K = 2{,}10^{-12}$ ở nhiệt độ phòng.

Bảng 145 – *Tỷ trọng các dung dịch nước của H_2O_2*

H_2O_2 %	d_4^{18}	H_2O_2 %	d_4^{18}	H_2O_2 %	d_4^{18}
1	1,0022	20	1,0725	55	1,2138
2	1,0058	22	1,0802	60	1,2416
4	1,0131	24	1,0880	65	1,2652
6	1,0204	26	1,0959	70	1,2897
8	1,0277	28	1,1040	75	1,3149
10	1,0351	30	1,1122	80	1,3406
12	1,0425	35	1,1327	85	1,3667
14	1,0499	40	1,1536	90	1,3931
16	1,0574	45	1,1749	95	1,4297
18	1,0649	50	1,1966	100	1,4465

Cất trữ

Dung dịch H_2O_2 khi đựng trong bình thủy tinh sẽ rút kiềm trong thủy tinh ra làm cho thành phẩm phân hủy nhanh chóng,

cho nên cần đựng trong bình tráng parafin. Vì H_2O_2 tự phân hủy nên không được nút bình quá chặt (nhưng cần tránh để bụi rơi vào thành phẩm). Với dung dịch H_2O_2 đậm (trên 10%) không được dùng nút li–e và nút cao su.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 177–55, lượng H_2O_2 trong thành phẩm *kỹ thuật* và y học (pehydrol) là 27–31%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong H_2O_2 các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Axit tự do (tính ra H_2SO_4)	0,6	0,3
Bã không bay hơi	1,65	0,6
Bã sau khi nung	0,55	0,25
Asen	không xác định	không có
Tạp chất cơ học	1,0	0,01

Ngoài ra cần phải thử thành phẩm như sau:

1. *Axit sunfuric.* Pha 1*ml* thành phẩm với 20*ml* nước và 1*ml* HNO_3 (t.l. riêng 1,24), đun sôi và cho thêm dung dịch $BaCl_2$. sau 12 giờ để yên, dung dịch phải không có kết tủa $BaSO_4$.

2. *Axit photphoric.* Đun cách thủy 5*ml* đến cạn, thêm 3*ml* nước, trộn với 1*ml* hỗn hợp magie và 3*ml* NH_3OH (t.l. riêng 0,96). Sau 12 giờ để yên, dung dịch không được có kết tủa.

3. *Axit clohydric.* Lấy 1*ml* thành phẩm trộn với 20*ml* nước và 1*ml* HNO_3 (t.l. riêng 1,153); cho vào đó mấy giọt $AgNO_3$, không thấy xuất hiện kết tủa AgCl là được.

4. *Axit flohydric.* Lấy 10*g* thành phẩm thêm vài giọt dung dịch NaOH, làm bay hơi dung dịch, đổ chất lỏng đã cô đặc, và để yên trong tối trong 2–3 *giờ*. Sau đó rửa và sấy khô. Tẩm bã rắn với H_2SO_4 đặc, và để yên trong tối trong 2–3 giờ. Sau đó rửa và sấy khô trên kính đồng hồ, kính phải không bị ăn mòn.

5. *Axit oxalic.* Dung dịch 2*g* thành phẩm trong 10*ml* nước không được biến đổi khi cho thêm $CaCl_2$.

6. *Các oxyt của magiê, sắt, nhôm, v.v...* Trộn 5*ml* thành phẩm với NH_4OH và vài mililit dung dịch Na_2HPO_4 0,1*N*. Sau khi để lâu dung dịch phải không có kết tủa.

Khi cho thêm vào thành phẩm NH_4OH và $(NH_4)_2CO_3$, dung dịch cũng không được có kết tủa.

7. *Bã còn lại sau khi cô*. (H_2SO_4, H_3PO_4, v.v...) 10*ml* thành phẩm sau khi đun cách thủy phải bay hết không còn bã.

8. *Các axit tự do*. Lấy 10*ml* thành phẩm, thêm 100*ml* nước, bỏ vào dung dịch vài hạt MnO_2 và để yên (thỉnh thoảng lắc) cho đến khi oxy không bay lên. Lọc và thêm vào nước lọc hai giọt phenolphthalein. Dung dịch phải có màu hồng khi thêm một giọt kềm 0,1*N*.

Điều chế

Hydro peoxyt đậm đặc dễ dàng phân hủy khi có lẫn tạp chất kiềm, muối kim loại nặng và nhiều chất hữu cơ. Sự phân hủy đôi khi kèm theo nổ. Cho nên phải đun dung dịch H_2O_2 trong dụng cụ nhám với điều kiện hoàn toàn tinh khiết và trung hòa chính xác các dung dịch ban đầu. Khi tiếp xúc cần đeo kính bảo hiểm và găng tay mỗi lần cô dung dịch không lấy quá 500*ml* dung dịch 3%.

Các phương pháp trình bày dưới đây cho phép điều chế hydro peoxyt hạng "*y học*".



1. $$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$

Lấy 100*ml* dung dịch H_2SO_4 (*t.k.p.t*) 15–18%, vừa ướp lạnh bằng nước đá vừa thêm dần BaO_2 cho đến khi dung dịch còn có môi trường hơi axit (gần *40g*). Tách dung dịch hydro peoxyt ra khỏi kết tủa $BaSO_4$. nếu cần thì cô đặc dung dịch. Muốn vậy, thêm vào dung dịch đó cacbonat đến phản ứng kiềm và dùng ête để chiết H_2O_2, ête phải tinh khiết và đã cất lại, chiết từ bốn đến năm lần, mỗi lần 20*ml* ête. Đun cách thủy nước đã chiết được (không quá 40°) rồi đưa vào bình phòng ẩm đựng H_2SO_4. bằng cách trên có thể điều chế được dung dịch nước 50% H_2O_2.

Hiệu suất gần 50%.

2. Lấy 200*ml* H_2SO_4 18% (*t.k.p.t*) ướp lạnh bằng nước đá, cho thêm dần một lượng $BaO_2.8H_2O$ vừa mới điều chế (còn ẩm) cho đến khi chất lỏng hơi axit. Để lắng kết tủa $BaSO_4$, lọc và thêm từng giọt nước bari oxyt như thế nào để dung dịch không có Ba^{2+} và không có SO_4^{2-}. Thử dung dịch theo phương pháp giọt: dùng ống mao dẫn lấy một giọt chất lỏng trong suốt nhỏ lên kính đồng hồ đặt trên nền đen, thêm một giọt dung dịch H_2SO_4 loãng hoặc $BaCl_2$ loãng. Sau khi trung hòa xong lọc chất lỏng và để bay hơi trong bình phòng ẩm chân không đựng H_2SO_4. hiệu suất phụ thuộc vào nồng độ của dung dịch đã đạt được: nồng độ càng cao, hiệu suất càng kém.

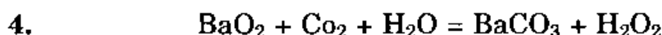


3. $Na_2O_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O_2$.

Muốn điều chế dung dịch H_2O_2 đậm đặc, người ta làm như sau: vừa khuấy mạnh vừa bỏ từng lượng nhỏ 90*g* Na_2O_2 trong 500*ml* H_2SO_4 20% giờ để yên, lọc dung dịch khỏi những tinh thể $Na_2SO_4.10H_2O$ và cất nước lọc trong chân không 5–10*mmHg* trong dụng cụ nhám ở 60–65° (và ở 85° trước khi kết thúc) mỗi lần 100*ml*. Hứng chất lỏng vào hai bình hứng lắp nối tiếp nhau. Bình hứng thứ hai ngâm trong nước đá.

Trong bình hứng thứ nhất sẽ được thành phẩm có trên 20% H_2O_2, trong bình hứng thứ hai dưới 3% H_2O_2. hiệu suất của thành phẩm đậm đặc là 80%. Để loại sạch các vết clo (thường có trong Na_2O_2) cất lại một lần nữa dung dịch H_2O_2 sẽ được tiến hành trong bình phòng ẩm chân không đựng H_2SO_4 ở nhiệt độ phòng. Trong ba ngày dung dịch sẽ cô đặc từ 25% đến 88% và khi ấy mất đi 19% lượng H_2O_2 ban đầu.

Cũng có thể cô đặc dung dịch loãng H_2O_2 bằng cách làm lạnh nước.



4. $BaO_2 + Co_2 + H_2O = BaCO_3 + H_2O_2$

Sục một dòng khí mạnh CO_2 vào nước đã ướp lạnh đến 0° vừa khuấy kỹ vừa cho thêm từng lượng nhỏ BaO_2. Khi đã có một lượng khá lớn $BaCo_3$ được tạo nên, ngừng sục khí Co_2. đổ dung dịch ra khỏi kết tủa và lặp lại quá trình trên đây vài lần nữa.

Cho thêm một vài giọt H_2SO_4 để lạoi sạch một lượng nhỏ $Ba(HCO_3)_2$ sinh ra trong dung dịch. Sau cùng, lọc dung dịch và cô đặc trong chân không.

5. Phương pháp điều chế thành phẩm trên 99% H_2O_2 từ sản phẩm thị trường (30% H_2O_2) dựa vào việc cất phân đoạn hai bậc ở áp suất 20*mmHg*. Cần phải hết sức cẩn thận.

HYDRO POLYSUNFUA

Hydrogen polysulfide *Wassertoff polysulfide*

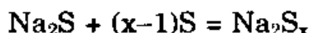


H_2S_x

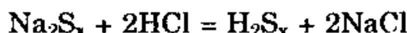
Tính chất

Hydro polysunfua là hỗn hợp của một số polysunfua và chỉ gần ứng với công thức H_2S_5. Đó là chất lỏng màu vàng óng, t.l. riêng 1,71, có mùi giống lưu huỳnh clorua và long não. Khi để lâu ngoài không khí, nó phân hủy dần giải phóng H_2S và S. Nó cháy cho ngọn lửa màu xanh sáng. Tạp chất là các axit loãng (nhất là HCl) có tác dụng bảo vệ một mức độ lớn cho nó khỏi phân hủy. Ngược lại, các chất kiềm làm nó phân hủy ngay tức khắc. H_2S_x hơi tan một ít trong nước, tính tan hoàn toàn trong benzen (cả trong toluen, clorofom, xylen) là biểu hiện của độ tinh khiết của nó. Nhưng ngay thành phẩm tinh khiết khi để vài ngày ở 0^o (hoặc một ngày đêm ở 20^o) cũng không tan hoàn toàn trong benzen. H_2S_x làm mất màu giấy quỳ và dung dịch indigo nhưng khi để ngoài không khí màu lại được phục hồi. Thành phẩm hoàn toàn khô có thể đựng trong ống hàn kín nhưng nếu nó còn ẩm thì sẽ phân hủy dần giải phóng khí và có thể làm nổ ống. Cất phân đoạn H_2S_x trong chân không ta có thể được H_2S_2 và H_2S_3.

Điều chế



$$Na_2S + (x-1)S = Na_2S_x$$



$$Na_2S_x + 2HCl = H_2S_x + 2NaCl$$

Nhúng vào bát sứ cỡ 2*l* một que khuấy thủy tinh và một nhiệt kế, đổ vào cốc 500*g* tinh thể natri sunfua $Na_2S.9H_2O$ (*t.k*), đun nóng trên bếp điện đến khi muốn nóng chảy trong nước kết

tinh của nó. Vừa khuấy vừa cho thêm 3–4 giờ, những lượng nhỏ của thêm 250*g* lưu huỳnh tiếp tục đun nóng thêm một lúc nữa rồi cho thêm 400*ml* nước nóng, khuấy và đổ dung dịch vào lọ nóng. Để nguội dung dịch, lấy kính đồng hồ đậy lọ dung dịch rồi đậy chặt bằng nút cao su để yên trong hai ngày.

Thực hiện phản ứng trong cốc 4*l*. Cốc ngâm trong hỗn hợp nước đá và muối. Đổ vào cốc 700*ml* HCl, t.l. riêng 1,19 (*t.k*), 150–200*g* nước đá tan nhỏ và tinh khiết, khuấy và làm đến –5°, rồi dùng phễu nhỏ giọt cho thêm 4–5 giờ từng giọt (mỗi giây một giọt) dung dịch Na_2S_x đã lọc qua bông và điều chế theo cách trên đây. Cần giữ nhiệt độ ở –4° hay –5°. Nếu nhiệt độ tăng lên thì cho thêm nước đá tán nhỏ nhưng không quá 300–350*g*.

Khi quá trình kết thúc, để yên hỗn hợp, đổ lớp dung dịch ở trên ra, dùng phễu chiết để tách lấy dầu nặng màu vàng. Phễu chiết này đã rửa sạch, bằng HCl, t.l. riêng 1,19. Dùng HCl t.l. riêng 1,19 rửa thành phẩm và bỏ vào lọ có màu thẫm.

Kết quả thu được gần 200*g*.

HYDRO SUNFUA

(Dihydro sunfua)

Acidum sulfuratum	*Hydrosulfuric acid*	*Schwefelwasserstoff*
Hydrogenium sulfuratum	*Hydrogen sulfide*	
	Sulfurated hydrogen	

H_2S TLPT 34,082

A. Khí dihydro sunfua

Tính chất

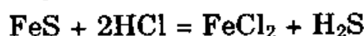
H_2S là khí không màu, mùi trứng thối. Khi cháy nó tạo nên SO_2 và H_2O (khi thiếu không khí tạo nên H_2O và S). Hỗn hợp H_2S với không khí nổ khi đốt cháy. T chảy –83°, T sôi –60,2°. 1*l* cân nặng 1,53922*g* (ở các điều kiện tiêu chuẩn). H_2S hòa tan trong nước và rượu. Nó hóa lỏng ở nhiệt độ phòng và áp suất 15–16*at;* H_2S lỏng linh động như ete. T.l. riêng ở –81° là 0,938. H_2S rắn là một khối tinh thể màu trắng, nặng hơn H_2S lỏng.

Dihydro sunfua rất độc. Một lượng nhỏ dihydro sunfua cũng có thể tác dụng phá hoại đường hô hấp, mắt và làm đau đầu. Nồng độ 1*mg/làm* và cao hơn làm nguy hiểm đến tính mạng. Khi bị ngộ độc, cần đưa người bị nạn ra chỗ thoáng khí, nếu cần cho thở oxy. Nồng độ giới hạn của H_2S cho phép có trong các nơi làm việc là 0,01*mg/l*.

Điều chế

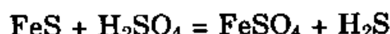
Mọi thí nghiệm có tiếp xúc với H_2S đều phải làm trong tủ hút. Dihydro sunfua là chất độc mạnh có hại đối với hệ thần kinh.

1. Phương pháp thông thường điều chế H_2S trong phòng thí nghiệm là cho sắt sunfua tác dụng với axit clohydric 20% hay axit sunfuric 25% trong bình Kíp.



$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$$

Hay



$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S$$

Muốn điều chế những lượng nhỏ H_2S theo phương pháp trên thì có thể dùng máy vẽ ở hình 28 nhưng thay kẽm bằng sắt sunfua. Để tinh chế H_2S khỏi AsH_3 là tạp chất thường, hay có người ta cho khí đi qua bốn bình rửa đựng lần lượt dung dịch axit clohydric 8%, 5%, 2,5% và nước cất. Các bình rửa nối với nhau bằng các ống thủy tinh, nút lie chứ không dùng nút cao su và đặt trong nồi cách thủy nóng 60–70°. Ống dẫn khí phải bằng cao su đen chưa lưu hóa.

Phương pháp tinh chế khí khỏi AsH_3 bằng cách cho khí đã làm khô (bằng $CaCl_2$ hay P_2O_5) đi qua ống chữ U đựng đầy iot khô. Iot hấp thụ AsH_3 tạo nên AsI_3. cho khí đã tinh chế sục qua bình rửa đựng nước rồi nếu cần cho đi qua bộ phận làm khô. Khí H_2S cần làm khô bằng cách cho đi qua P_2O_5 chứ không qua H_2SO_4 vì H_2SO_4 sẽ oxy hóa H_2S.

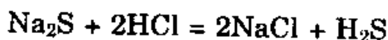
Muốn loại sạch oxy thì cho đi qua dung dịch $CrCl_2$, muốn loại sạch CO_2^- đi qua vòi nước vôi.

Đôi khi người ta dùng phương pháp thu khí H_2S trong bình chữ khí chứa nước ấm (để giảm tốc độ hòa tan khí) phương pháp này không kinh tế, vì mặc dù độ tan của khí H_2S trong nước nóng bé nhưng vẫn không bù lại với tốc độ hòa tan lớn của nó.

Nước lạnh trong 30*ph* hấp thụ tất cả là 0,2– 0,3*ml* H_2S trên $1cm^2$ bề mặt tiếp xúc.

Tốt hơn là thu H_2S vào bình trữ khí đựng nước, trên mặt nước có lớp dầu parafin dày 5–10*mm*. Cho khí H_2S vào bình chữ khí qua ống dẫn khí, đồng thời cho nước ra khỏi bình qua vòi ở phía dưới với cùng một tốc độ như nhau. Dùng áp kế mắc vào đường dẫn khí để kiểm tra tốc bằng nhau. Dùng áp kế nước mắc vào đường dẫn khí để kiểm tra tốc độ bằng nhau của khí vào và nước ra.

2. Phương pháp điều chế H_2S từ natri sunfua cũng khá tiện lợi:

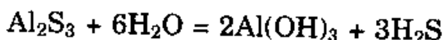


$$Na_2S + 2HCl = 2NaCl + H_2S$$

Bỏ Na_2S (*kỹ thật*) vào bình hai miệng, dùng phễu nhỏ giọt thêm từ từ từng giọt dung dịch axit clohydric 5–10%, vừa thêm vừa lắc bình để trộn đều. Nếu thêm ngay một lúc nhiều axit, thì nút có thể bật ra và đôi khi vỡ bình. Khí cũng được tinh chế theo phương pháp 1.

Muốn điều chế một lượng nhiều H_2S, người ta dùng máy phát khí đặc biệt.

3. Khí H_2S rất tinh khiết có thể điều chế bằng cách đổ dần nước vào nhôm sunfua.



$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

4. Đun nóng đến 300° hỗn hợp gồm một phần lưu huỳnh và một phần parafin có thêm amiăng, sẽ được một dòng khí H_2S từ từ thoát ra.

B. Dung dịch dihydro sunfua

Tính chất

Dung dịch dihydro sunfua là một axit hai nấc yếu, làm đỏ giấy quỳ. Các hằng số phân ly $K_1 = 8{,}7.10^{-8}$, $K_2 = 3{,}6.10^{-13}$. khi tiếp xúc với không khí, dung dịch dihydro sunfua bị oxy hóa dần và trở nên

đục vì giải phóng lưu huỳnh. Muốn giữ cho dung dịch không bị phân hủy, người ta cho thêm 2% đường hay 1% axit salixylic.

Bảng 146 – *Độ tan H_2S trong nước và rượu*

t°C	1 H_2S trong 1 *l*		t°C	1 H_2S trong 1 *l*		t°C	1 H_2S trong 1 *l* nước
	nước	rượu		nước	rượu		
0	4,3706	17,891	14	3,3012	10,003	28	2,4357
1	4,2874	17,242	15	3,2326	9,539	29	2,3819
2	4,2053	16,606	16	3,1651	9,088	30	2,3290
3	4,1243	15,983	17	3,0986	8,650	31	2,2771
4	4,0442	15,373	18	3,0331	8,225	32	2,2262
5	3,9652	14,776	19	2,9687	7,814	33	2,1764
6	3,8872	14,193	20	2,9053	7,415	34	2,1277
7	3,8102	13,623	21	2,8430	7,030	35	2,0799
8	3,7345	13,066	22	2,7817	6,659	36	2,0322
9	3,6596	12,523	23	2,7215	6,300	37	1,9876
10	3,5858	11,992	24	2,6624	5,955	38	1,9430
11	3,5132	11,475	25	2,6041	5,625	39	1,8994
12	3,4415	10,971	26	2,5470		40	1,8569
13	3,3708	10,480	27	2,4909			

Điều chế

Cho khí H_2S đã tinh chế vào đến bão hòa nước cất đun sôi (để loại O_2 và CO_2) và để nguội, cho đến khi nếu lắc chất lỏng trong một bình kín thì cảm thấy áp suất trong bình tăng lên.

Để tránh hao mất nhiều khí H_2S vì độ tan bé của khí, cần phải tăng áp suất ở trong bình hấp thụ khí. Muốn thế, cho khí (điều chế trong bình Kíp và đã tinh chế theo phương pháp thường dùng) đi vào bình kín, được làm lạnh và thường xuyên lắc. Bình đựng nước đến một nửa. Sự bão hòa khí được coi là kết thúc khi thấy số bọt khí sủi trong các bình tinh chế giảm đột ngột.

Đổ dung dịch H_2S vào bình, nút càng kín càng tốt, gắn parafin hay gắn xi để không khí khỏi lọt vào. Dung dịch H_2S đã đậy kín nếu được để vào chỗ làm lạnh và tránh áng sáng thì sẽ không hề biến đổi.

HYDROXYLAMIN HYDROCLORUA

Hydroxylaminum Hydrochloricum	*Hydroxylamin Hydrochloride*	*Hydroxylamin chlorhydrát*

$NH_2OH.HCl$ TLPT 69,497

Tính chất

$NH_2OH.HCl$ là những tinh thể hình kim. Không màu, t.l. riêng 1,67. Nóng chảy và phân hủy ở 150–151°. Nó dễ tan trong nước (45% ở 17°, 66% ở 100°); ít tan trong rượu tuyệt đối (4,4% ở 20°), không tan trong ête. Nó là chất khử mạnh và khử đến N_2O. *Độc!*.

Bảng 147 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $NH_2OH.HCl$*

$NH_2OH.HCl$ %	d_4^{17}	$NH_2OH.HCl$ %	d_4^{17}
3,5	1,0147	14,0	1,0616
5,0	1,0214	20,0	1,0888
7,0	1,0303	28,0	1,1264
10,0	1,0437	40,0	1,1852

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 5456–51, thành phẩm hạng *t.k.p.t* cần phải có ít nhất 97,5% $NH_2OH.HCl$, thành phẩm hạng *t.k* ít nhất 96%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $NH_2OH.HCl$ các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,002	0,005
Bã còn lại sau khi nung	0,01	0,05
Amoni clorua (NH_4Cl)	0,3	1,0
Sunfat (SO_4)	0,002	0,005

Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,001
Sắt (Fe)	0,0003	0,0007
Asen (As)	0,0001	0,0001

Ngoài ra thành phẩm phải không có axit clohydric tự do.

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta tổng hợp theo phương pháp sẽ làm với hydroxylamin sunfat và kết thúc ở giai đoạn cất axetonoxim. Cho vào phần cất của axetonoxim 900*ml* axit clohydric (*t.k.h.h,* t.l. riêng 1,185) đun sôi trong 1 giờ với ống sinh hàn ngược và cất axeton, lấy gần 1*l* chất lỏng cất được. Cho thêm vào dung dịch còn lại 10–15*g* than hoạt tính, đun sôi trong 10*ph* và cô gần đến khô, đến khi thu được những tinh thể đã nghiền nhỏ. Để nguội, lọc các tinh thể khỏi một lượng nước cái, ép kỹ, rửa với 50*ml* rượu rồi sấy ở 40–45°.

Kết quả thu được 230–240*g* (65–70%).

HYDROXYLAMIN SUNFAT

Hydroxylaminum sulfuricum — *Hydroxylamin sulfate* — *Hydroxylamin sulfat*

$(NH_2OH)_2.H_2SO_4$ TLPT 164,146

Tính chất

$(NH_2OH)_2.H_2SO_4$ là những tinh thể màu trắng, tan trong nước và trong NH_4OH đặc, không tan trong rượu và ête. Dùng rượu có thể kết tủa chúng từ dung dịch nước. Là chất khử mạnh.

Bảng 148 – *Độ tan $(NH_2OH)_2.H_2SO_4$ trong nước*

t°	$(NH_2OH)_2.H_2SO_4$ %	t°	$(NH_2OH)_2.H_2SO_4$ %	t°	$(NH_2OH)_2.H_2SO_4$ %
–8	30,7	20	41,3	50	52,2
0	32,9	30	44,1	60	56,0
+10	36,6	40	48,2	90	68,5

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 7298–54, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 97% $(NH_2OH)_2.H_2SO_4$, thành phẩm *t.k* ít nhất 96%.

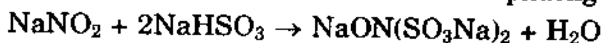
Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $(NH_2OH)_2.H_2SO_4$ các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Bã còn lại sau khi nung	0,01	0,05
Amoni sunfat $(NH_4)_2SO_4$	0,30	0,8
Clorua (Cl)	0,001	0,002
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0003	0,0005
Asen (As)	0,0001	0,0001
Sắt (Fe)	0,0002	0,0015

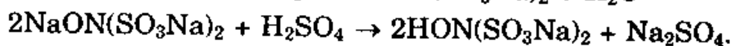
Điều chế

Vì các muối hydroxylamin độc và có tác dụng phá hoại da, nên các thí nghiệm với chúng cần làm trong tủ hút và tránh rơi dung dịch vào tay.

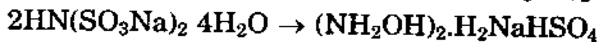
Thành phẩm *tinh khiết* có thể điều chế theo phương pháp sau:



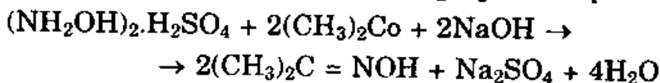
$$NaNO_2 + 2NaHSO_3 \rightarrow NaON(SO_3Na)_2 + H_2O$$



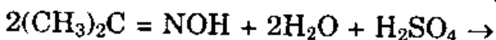
$$2NaON(SO_3Na)_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HON(SO_3Na)_2 + Na_2SO_4.$$



$$2HN(SO_3Na)_2\ 4H_2O \rightarrow (NH_2OH)_2.H_2NaHSO_4$$



$$(NH_2OH)_2.H_2SO_4 + 2(CH_3)_2Co + 2NaOH \rightarrow$$
$$\rightarrow 2(CH_3)_2C = NOH + Na_2SO_4 + 4H_2O$$



$$2(CH_3)_2C = NOH + 2H_2O + H_2SO_4 \rightarrow$$



$$\rightarrow (NH_2OH)_2.H_2SO_4 + 2(CH_3)_2CO$$

Lấy một xoong bằng sắt tráng men cỡ 10–12*l*, cho vào 345*g* $NaNO_2$ kỹ thuật (tính theo thành phẩm 100%) và 5*kg* nước đá. Vừa khuấy mạnh vừa đổ nhanh 2,17*l* dung dịch $NaHSO_3$ 36% nhưng cần giữ nhiệt độ không quá 2°. Rồi axit hóa dung dịch ở nhiệt độ không quá 0° đến phản ứng axit yếu đối với congo, phải dùng 620–625*ml* dung dịch 32% axit sunfuric kỹ thuật. Đun nóng

dung dịch bão hòa natri hydroxylamin–disunfonat để đẩy mạnh quá trình thủy phân. Để nguội dung dịch đến 30°, đổ vào bình cầu bằng thủy tinh pirex cỡ 10*l*, cho thêm 425*ml* axeton tinh khiết và để yên trong ba giờ. Cho thêm 800–825*ml* dung dịch 36% NaOH kỹ thuật đến phản ứng kiềm yếu đối với giấy quỳ, đun đến sôi và cất lấy khoảng 3*l* chứa axetonoxim.

Muốn kết thúc việc cất thì lấy 5*ml* chất lỏng cất được, lắc với 2*ml* ête. Tách lớp ête và đổ vào kính đồng hồ để cho bay hơi, nếu không còn những tinh thể axetonoxim là được.

Đổ dung dịch axetonoxim vào bình cầu cỡ 5*l*, thêm 200*g* H_2SO_4 (*tinh khiết*) (tính theo axit 100%) đun sôi một giờ với ống sinh hàn quả cầu và cất axeton, lấy gần 1*l* chất lỏng cất được (*cẩn tránh lửa*). Cho vào dung dịch còn lại 10*g* than hoạt tính, đun sôi trong 10*ph*, lọc và chưng cho đến khi tạo thành váng dày. Để nguội, tách các tinh thể đã lắng xuống, rửa với 50*ml* rượu và sấy khô.

Kết quả thu được 250–260*g* (60–63% lý thuyết).

IOT

Iodum *Iodine* *Iod*

I_2 TLNT 126,91

Tính chất

I_2 là những tinh thể lớn màu xám thẫm, có ánh kim, thuộc hệ tà phương, t.l. riêng 4,93. T chảy 113,5°, T sôi 184,35°. Hơi iot có màu tím. Mùi khó chịu, hơi giống clo, thoang thoảng giống mùi quả bồ đào tươi. Iot ít tan trong nước (0,0181% ở 10°) dễ tan trong rượu, dễ tan trong ête, cacbon disunfua, benzen, clorofom và các dung môi hữu cơ khác.

Các dung dịch iot có các màu: tím trong cacbon disunfua, cacbon tetraclorua, clorofom; nâu đỏ trong benzen, etylen bromua, etylen clorua, dầu xăng; nâu trong ête, axit axetic, rượu axrton.

Dễ tan trong axit iothydric và dung dịch KI cho màu nâu thẫm, mới đầu tạo nên KI_3 nhưng dung dịch KI đậm đặc có thể hòa tan một lượng iot lớn hơn lượng tính theo phản ứng:



$$KI + I_2 = KI_3$$

Khả năng tạo nên polyiodua chứa nhiều iot hơn thì ít, mà chủ yếu là tạo nên KI_3 là chất tương tự iot và làm tăng nhiều độ tan của iot. Điều quan trọng là nhờ tính không bền của KI_3 mà dung dịch iot trong KI đối xử như dung dịch của iot tư do.

Hơi iot có tác dụng phá hoại niên mạc. Iot dẫn nhiệt và điện kém.

Bảng 149 – *Độ tan iot trong dung dịch kali iodua*

T.l. riêng ở 7,9°	Lượng % trong dung dịch		T.l. riêng ở 7,9°	Lượng % trong dung dịch	
	KI	I_2		KI	I_2
1,0234	1,802	1,173	1,1382	8,663	7,398
1,0433	3,159	2,303	1,1637	10,036	8,777
1,0668	4,628	3,643	1,1893	11,034	9,949
1,0881	5,935	4,778	1,2110	11,893	11,183
1,1112	7,201	6,037	1,2293	12,643	12,060

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4159–48, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải có ít nhất 99,8% I_2 và thành phẩm hạng *t.k* ít nhất 99,5%.

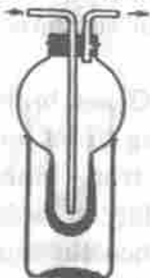
Lượng tạp chất tối đa cho phép trong I_2 các hạng là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không bay hơi	0,02	0,05
Clo + brom (qui ra Cl)	0,005	0,015

Điều chế

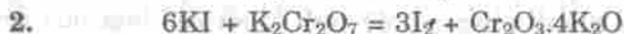
1. Để điều chế thành phẩm hạng *t.k*, người ta nghiền sáu phần t.l. iot thị trường với hai phần t.l.CaO và một phần t.l. KI, bỏ hỗn hợp vào cốc mỏng, để trên bếp cách cát. Miệng cốc đậy kính đồng hồ, trên kính đồng hồ có một ít nước. Khi đun nóng, iot thăng hoa và tụ lại trên kính đồng hồ dưới dạng tinh thể hình kim. Muốn tinh chế tốt hơn thì cho thăng hoa lại ở nhiệt độ càng thấp càng tốt và sấy khô trong bình phòng ẩm, chứ

không dùng vazelin. Cũng không thể làm thí nghiệm trong cốc sứ đậy trên phễu hoặc tiện lợi hơn nữa, dùng dụng cụ có dòng nước để nguội (*h.32*).



Hình 32. Dụng cụ thăng hoa iot.

Muốn đạt kết quả tốt phải thăng hoa chậm và lặp lại nhiều lần. Phương pháp khá đơn giản là tinh chế iot bằng cách đun iot đến khi nóng chảy với dung dịch KI 30% trong cốc trên đậy kín đồng hồ. Sau khi để nguội, các tinh thể iot bây giờ hoàn toàn không có Cl, đem rửa và sấy khô trong bình phòng ẩm trên H_2SO_4 rồi cho thăng hoa lần nữa theo phương pháp *1* nếu cần. Dung dịch KI đã dùng có thể dùng lại vài lần.



2. $6KI + K_2Cr_2O_7 = 3I_2 + Cr_2O_3.4K_2O$

Muốn điều chế iot hạng *t.k.p.t* người ta đun nóng hỗn hợp một phần t.l.KI đã nghiền nhỏ và sấy khô với 1,5–2 phần t.l. $K_2Cr_2O_7$ trong bình cổ cong có bình hứng cho đến khi hơi iot không bay lên.

Hiệu suất gần đúng như lý thuyết.

3. *Tái sinh bã iot của phòng thí nghiệm.* Người ta điều chế iot hạng *t.k* bằng cách tái sinh như sau:



$2KI + 2CuSO_4 + Na_2SO_3 + H_2O = Cu_2I_2 + K_2SO_4 + 2NaHSO_4$



$Cu_2I_2 + 8HNO_3 = I_2 + 2Cu(NO_3)_2 + 4NO_2 + 4H_2O$

Hòa tan 110*g* đồng sunfat kỹ thuật trong 6,50*ml* nước nóng rồi để nguội, cho thêm 75*g* $Na_2SO_3.7H_2O$ kỹ thuật. Dung dịch đều để tái sinh được 50*g* iot từ bã của phòng thí nghiệm.

Lấy dung dịch có chứa iot và hợp chất của iot, thêm dung dịch $CuSO_4 + Na_2SO_3$ đến khi kết tủa không lắng xuống. Để yên, tách kết tủa Cu_2I_2 ra, rửa nước năm lần và sấy khô ở 70–80°. Phản ứng giải phóng iot cần tiến hành khi đã tích tụ được một lượng khá lớn Cu_2I_2, và phải làm trong tủ hút.

Với 1*kg* Cu_2I_2, cho thêm 800*ml* nước, khuấy kỹ, dùng phễu có chân dài nhúng vào chất lỏng thêm dần 1,46*kg* HNO_3 kỹ thuật, t.l. riêng 1,4. Vừa thêm vừa lắc, không cho sủi bọt, khuấy kỹ

chất lỏng, để yên trong 3–4 giờ rồi đổ nước ra khỏi kết tủa iot. Cất iot trong bình cổ cong đun nóng trên bếp điện. Đem iot đã cất được sấy khô trong bình phòng ẩm bằng $CaCl_2$ hoặc H_2SO_4.

Thu được 600–640*g* (90–95%).

4. Phương pháp đơn giản để tinh chế iot dựa vào sự thăng hoa iot trong chân không.

Quá trình thăng hoa được tiến hành trong bình. Ở nút bình nắp một ống nghiệm rộng có nước lưu thông để ngưng tụ iot và một ống nối với bơm chân không để tạo áp suất dư trong bình 5–6*mmHg*. Dùng thìa bằng thủy tinh hữu cơ để lấy lớp iot tinh thể bám trên thành ống nghiệm. Sau ba lần thăng hoa thì thu được iot tinh khiết đặc biệt hạng *B–3*. Nhờ có chân không nên quá trình thăng hoa tăng lên khoảng 10 lần, và độ ẩm của iot giảm xuống 0,02%.

Muốn điều chế thành phẩm có độ tinh khiết cao hơn nữa cần phải loại trừ khả năng hơi iot mang theo tạp chất vào. Muốn thế, sau khi cho iot đã tinh chế vào bình người ta phủ bình ở phía trên lại bằng vải lọc FPP, biện pháp đơn giản này cho phép điều chế được thành phẩm tinh khiết đặc biệt hạng *B–4* sau từ một đến hai lần thăng hoa. Thăng hoa 1*kg* iot hết khoảng 15 giờ.

Cuối cùng, để điều chế iot có độ tinh khiết cao nhất (hạng *B–5*) thì cũng làm như cách trên, vải lọc FPP phải được tẩm ướt bằng dung dịch natri dietyldithyocacbonat 5% và phơi khô ở nhiệt độ phòng. Với cách xử lý đó vải sẽ mềm và đàn hồi được.

5. Phương pháp rất đơn giản để tinh chế iot là kết tinh lại nó từ cacbon tetraclorua.

Hòa tan 100*g* thuốc thử iot trong 1*l* CCl_4 ở 60°. Lọc dung dịch đang nóng qua giấy lọc dày rồi làm lạnh nước lọc xuống từ –7 đến –10° bằng hỗn hợp nước đá và muối. Tách các tinh thể iot trên phễu Busne, rửa bằng cacbon tetraclorua ướp lạnh, rồi ép thật cẩn thận.

Thành phẩm thu được thường ứng với thuốc thử tinh khiết đặc biệt hạng *B–4:* tổng số 20 nguyên tố tạp chất không quá 3.10^{-4}%.

IOT MONCLORUA

Jodum monochloratum *Iodine chloride* *Jodmonochlorid*

ICl TLPT 162,37

Tính chất

ICl là những tinh thể màu đỏ có mùi xốc, tồn tại ở dạng. Dạng α bền, có t.l. riêng 3,86, và T chảy 27,17°, dạng β không bền có t.l. riêng 3,36 và T chảy 13,92°. T sôi của ICl là 101,3° tan trong rượu ête, CCl_4, CH_3COOH kết tinh và axit clohydric đặc. Nó bị nước phân hủy một phần. Là chất oxy hóa mạnh.

Điều chế

Bỏ vào bình cầu đã cân trước, 220*g* iot đã thăng hoa hai lần và cho dòng khí clo đi vào bình cầu *(trong tủ hút)* đến khi trọng lượng của bình cầu tăng thêm 62,5*g*.

Thu được 282*g* dạng α (100%).

IOT TRICLORUA

Jodum trichloratum *Iodine trichloride* *Jodtrichlorid*

ICl_3 TLPT 233,28

Tính chất

ICl_3 là những tinh thể hình thoi màu vàng, t.l. riêng 3,11. nóng chảy ở 101° (ở áp suất 16*at*) sôi ở 77°, phân hủy thành ICl và Cl_2. Hòa tan trong rượu và ête. Nó bị thủy phân.

Điều chế

Bỏ vào bình cầu đã cân trước 225*g* iot thăng hoa, cho dòng khí clo đi vào bình *(trong tủ hút)*, thỉnh thoảng lắc bình cầu. Khi phản ứng gần như ngưng lại, tiếp tục clo hóa và đun nóng bình cầu trên bếp cách thủy. Quá trình kết thúc khi trọng lượng bình cầu tăng thêm 185*g*. Đập vỡ bình cầu trong tủ hút, nghiền nhỏ thành phẩm và đổ vào lọ nút nhám. Cần đeo mặt nạ khi làm giai đoạn sau của thí nghiệm.

Thu được 380*g* (92%).

KALI ANTIMONYLTACTRAT

Tartarus stibiatum	*Potassium antimonyl-tartrate*	*Brechweinstein Weinsaure*
Tartarus emeticus	*Tartar emetic*	*Antimon–kalitum*

$K(SbO)C_4H_4O_6.1/2H_2O$ TLPT 333,94

Tính chất

$K(SbO)C_4H_4O_6.1/2H_2O$ là những tinh thể hình thoi, không màu, t.l. riêng 2,60, chảy rữa ngoài không khí. Tan trong nước (2,53% ở 30°).

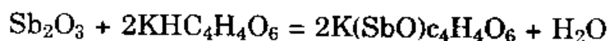
Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTTBHC 2928–51, thành phẩm *t.k* phải chứa ít nhất 99% $K(SbO)C_4H_4O_6.1/2H_2O$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $K(SbO)C_4H_4O_6.1/2H_2O$ hạng *t.k* (%):

Chất không tan trong nước	0,01
Clorua (Cl)	0,005
Sunfat (SO_4)	0,025
Asen (As)	0.002

Điều chế



$$Sb_2O_3 + 2KHC_4H_4O_6 = 2K(SbO)c_4H_4O_6 + H_2O$$

Để điều chế thành phẩm có độ *tinh khiết thuốc thử,* lấy 100*g* Sb_2O_3 đã rửa kỹ, đun sôi với dung dịch 125*g* $KHC_4H_4O_6$ trong 1*l* nước đến khi tan hết. Trong khi đun sôi cần phải làm như thế nào đê t.l. riêng dung dịch không quá 1,08–1,09. sau khi đã hòa tan xong, cô chất lỏng đến t.l. riêng 1,125 và để kết tinh. Tách các tinh thể đã lắng xuống và làm khô giữa các tờ giấy lọc.

Kết quả thu được là 140*g* (62%, qui ra Sb_2O_3).

KALI BIIODAT

Kalium bijodicum	*Potassium biiodate*	*Kaliumbijodat*

$KIO_3.HIO_3$ TLPT 389,93

Tính chất

$KIO_3.HIO_3$ là những tinh thể hình thoi hoặc tà phương không màu, tan trong nước (1,3% ở 15^0).

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BHC 59–52, thành phẩm *t.k.h.h* và *t.k.p.t* phải có ít nhất 100 ± 0,2% $KIO_3.HIO_3$ thành phẩm *t.k* ít nhất 99,5%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $KIO_3.HIO_3$ các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,005	0,005	0,01
Iodua (I)	0,001	0,002	0,005
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01	0,02
Sắt (Fe)	0,0002	0,0005	0,001
Clorua (Cl)	0,005	0,02	0,05
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,001	0,002

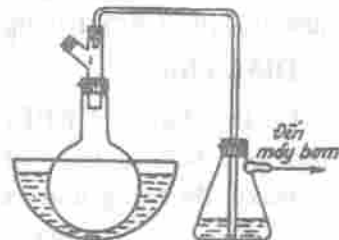
Điều chế

Thành phẩm hạng *t.k.p.t* điều chế theo phương pháp sau:



$$2KClO_3\ HCl + I_2 = KIO_3.HIO_3 + Cl_2 + KCl$$

Lấy bình cầu, lắp vào miệng bình cầu một ống có nhánh (*h.33*), đun cách thủy, hòa tan trong bình cầu 100*g* $KClO_3$ kỹ thuật vào 250–300*ml* nước. Qua nhánh ngang đổ vào bình cầu 3–4*ml* axit clohydric (t.l. riêng 1,12) và đổ ngay vào 5–6*g* iot.



Hình 33. Sơ đồ dụng cụ điều chế $KIO_3.HIO_3$

Mới đầu phản ứng hầu như không xảy ra nhưng iot tan tạo thành ICl. Khi iot đã tan, thêm những lượng mới iot (từng 5*g* một). Dần dần phản ứng xảy ra rất mạnh, phát nhiều nhiệt cho nên phải ngừng đun. Một phần iot thăng hoa, các sản phẩm khí của phản ứng được hứng trong bình nón KOH. Việc cho thêm iot cần làm nhanh để không phải đun lại mà hỗn hợp vẫn lỏng. Nếu những

tinh thể bắt đầu lắng xuống thì đun nóng hỗn hợp. Phải cho vào tất cả 115*g* iot hoặc hơn một ít. Khi màu vàng không biến mất nữa, tức là phản ứng đã kết thúc. Cho thêm vào tinh thể nhỏ $KClO_3$, dung dịch mất màu, đổ nhanh chất lỏng vào bát sứ lớn. Để yên vài giờ, tách tinh thể KIO_3HIO_3 ra.

Hòa tan sản phẩm thô (gần 200*g*) và 1*l* nước nóng (70–80°) lọc và để yên trong một đêm. Tách những tinh thể đã lắng xuống, rửa với 100*ml* nước và kit lại trong 800*ml* nước. Tách những tinh thể ra, sấy khô ở 30–40°, đổ vào lọ nút nhám.

Kết quả thu được là 80*g*.

Cần dùng nước cái để điều chế KIO_3.

KALI BOFLORUA

Kalium borofluoricum	*Potassium borofluoride*	*Kaliumborofluorid Borfluorwasserstoff saures kalium*

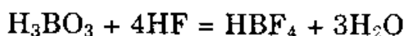
KBF_4 TLPT 125,91

Tính chất

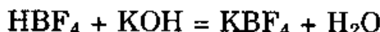
KBF_4 là các tinh thể không màu, thuộc hệ lập phương hoặc tà phương, t.l. riêng 2,50g/cm^3. T chảy 529,5°. Thuốc thử này tan ít g nước (0,44% ở 20°). Không tan trong rượu etylic ở nhiệt độ phòng.

Điều chế

Có thể điều chế KBF_4 theo phương pháp được mô tả khi tổng hợp axit boflohydric (từ HF và H_3BO_3) và tiếp đó dùng kali hydroxyt để trung hòa axit này:



$$H_3BO_3 + 4HF = HBF_4 + 3H_2O$$



$$HBF_4 + KOH = KBF_4 + H_2O$$

Cho vào bát platin (nếu thành phẩm không đòi hỏi độ tinh khiết cao, thì có thể dùng bát bằng chất dẻo) 100*g* axit clohydric 47%, làm lạnh đến 0°, rồi cứ cách ít phút lại thêm một lượng nhỏ cho đến khi hết 35,5*g* axit boric đã nghiền nhỏ. Để yên hỗn hợp 5–6 giờ ở nhiệt độ phòng để hoàn toàn phản ứng tạo HBF_4.

Sau đó lại làm lạnh bát đựng dung dịch đến 0°. Rồi vừa khuấy liên tục vừa thêm từ từ dung dịch KOH *5N* đến phản ứng kiềm theo metyl da cam (hết khoảng 115*ml*). Giữ dung dịch ở 0° cho đến khi các tinh thể muối tách ra hoàn toàn.

Lọc hút các tinh thể trên phễu Busne, rửa vài lần bằng nước lạnh, sau đó rửa bằng rượu etylic và cuối cùng bằng ete dietylic.

Hiệu suất 62–67*g* (86–93%).

KALI BROMAT

Kalium bromicum *Potassium bromate* *Kalium bromat*

$KBrO_3$ TLPT 167,016

Tính chất

$KBrO_3$ là những khối mặt hình thoi, không màu, t.l. riêng 3,24. Ở 434° nóng chảy và phân hủy thành KBr và O_2. $KBrO_3$ có thể làm bốc cháy một số chất hữu cơ (rượu, glyxerin, v.v...). tan trong nước, ít tan trong rượu. Dung dịch nước bão hòa sôi ở 104°.

Bảng 150 – *Độ tan $KBrO_3$ trong nước*

t°C	$KBrO_3$ %	t°C	$KBrO_3$ %
1	3,0	40	11,7
10	4,6	50	14,9
20	6,5	60	18,5
25	7,4	80	15,4
30	8,7	100	33,3

Bảng 151 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $KBrO_3$*

$KBrO_3$ %	d_4^{20}	$KBrO_3$ %	d_4^{20}
1	1,0056	4	1,0282
2	1,0131	5	1,0359
3	1,0206		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4457–48, thành phẩm *t.k.h.h* và *t.k.p.t* phải có ít nhất 99,8% $KBrO_3$, thành phẩm *t.k* ít nhất 99,5%.

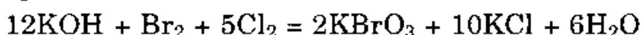
Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $KBrO_3$ các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,002	0,005	0,01
Bromua (Br)	0,005	0,02	0,04
Sunfat (SO_4)	0,003	0,005	0,01
Clorua và clorat (tính ra Cl)	0,03	0,05	0,1
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,0005	0,001
Sắt (Fe)	0,0002	0,0005	0,001

Thành phẩm phải đảm bảo có dung dịch nước trung tính. Hòa tan 5g thành phẩm trong 60ml nước, cho thêm hai giọt dung dịch phenolphthalein 1%, dung dịch phải không có màu hồng. Nhưng với một lượng nước bằng ấy và đã cho phenolphthalein như trên, cho thêm một giọt kiềm 0,1N, dung dịch phải có màu hồng.

Điều chế

1. Phương pháp điều chế thành phẩm có *độ tinh khiết thuốc thử* dựa vào phản ứng:



$$12KOH + Br_2 + 5Cl_2 = 2KBrO_3 + 10KCl + 6H_2O$$

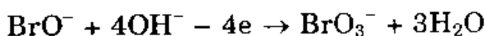
Đổ vào cốc sứ 1050*ml* dung dịch KOH (*kỹ thuật*) đã lọc, t.l. riêng 1,32 lượng này ứng với 450*g* KOH. Dùng phễu nhỏ giọt, cuống phễu nhúng đến đáy cốc, vừa lắc vừa nhỏ thêm rất chậm 110*g* brom. Cho khí clo bão hòa dung dịch. Muốn biết dung dịch đã bão hòa khí clo chưa thì phải thử: lấy 10*ml* dung dịch, cho thêm 10*ml* nước, đun sôi đến khi đuổi hết hoàn toàn Br_2 và Cl_2 (giấy tẩm iodua và hồ tinh bột để trong hơi của chất lỏng phải không hóa chàm) rồi cho thêm phenolphthalein (không được sinh màu đỏ). Làm lạnh dung dịch xuống 15°, tách hỗn hợp tinh thể $KBrO_3$ và KCl (300–350*g*) và trộn với 150*ml* nước trong vài giờ. Tách những tinh thể ra, rửa lại một lần nữa với 100*ml* nước. Tách tinh thể ra, sẽ được 200–240*g* $KBrO_3$ thô. Để kết

tinh lại, ta hòa tan muối đó trong 1*l* nước nóng, lọc, làm bay hơi đến khi có váng tinh thể và để nguội. Kết tinh lại một lần nữa những tinh thể đã thu được (gần 150*g*) trong 800*ml* nước. Tác các tinh thể ra, sấy khô ở 80–85°. Lượng thu được 100–125*g*. Làm bay hơi nước cái của hai lần kết tinh ở trên, ta có thể thu thêm một lượng thành phẩm kém tinh khiết hơn.

2. $KBrO_3$ tinh khiết có thể điều chế bằng cách điện phân dung dịch nóng (50–70°) chứa 450*g*/*l* KBr (*t.k*). Âm cực là một bản có khoan lỗ bằng thép không gỉ, dương cực là một số sợi platin mắc vào tấm đệm bằng ebonit đặt cách âm cực 5*mm*. Khi điện phân, lúc đầu tạo nên KOH và Br_2, sau các sản phẩm này phản ứng với nhau:



$$2KOH + Br_2 + KBrO + KBr + H_2O$$



$$BrO^- + 4OH^- - 4e \rightarrow BrO_3^- + 3H_2O$$

Mật độ dòng ở âm cực là 0,4–0,5A/cm^3, ở dương cực lá 1A/cm^2. hiệu suất theo dòng điện là 73–78% (tiêu thụ một năng lượng 4,5–5*kWh* trên 1*kg* $KBrO_3$). Những tinh thể $KBrO_3$ lắng xuống có chứa 3–4% KBr. Tách các tinh thể ra và rửa nước, cứ 400*g* muối thì lấy 1,5*l* nước cất. Kết quả thu được 360*g* thành phẩm tinh khiết hơn chứa 99,7% $KBrO_3$ và 0,3% KBr. Muốn tinh chế được hoàn hảo, cần kết tinh lại thành phẩm theo phương pháp *1*.

KALI BROMUA

Kalium bromatum	*Potassium bromide*	*Kalium bromid*
KBr	TLPT	119,016

Tính chất

KBr là những tinh thể lập phương, lấp lánh, không màu, t.l. riêng 2,756 bền trong không khí. T chảy 728°, T sôi 1380°. Dễ tan trong nước, khó tan trong rượu (0,5%). Dung dịch nước có phản ứng trung hòa.

Bảng 152 – *Độ tan KBr trong nước*

t°C	KBr %	t°C	KBr %	t°C	KBr %
0	34,5	40	43,2	100	51,2
10,5	38,1	60	46,2	140	55,4
20	39,4	80	48,8	180	59,0

Bảng 153 – *Tỷ trọng các dung dịch nước KBr*

KBr %	d_4^{20}	KBr %	d_4^{20}	KBr %	d_4^{20}
1	1,0054	12	1,0903	24	1,1980
2	1,0127	14	1,1070	26	1,2178
4	1,0275	16	1,1242	28	1,2383
6	1,0426	18	1,1419	30	1,2593
8	1,0581	20	1,1601	35	1,3147
10	1,0740	22	1,1788	40	1,3764

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4160–48, thành phẩm *t.k.p.t* phải có ít nhất 99% KBr, thành phẩm *t.k* ít nhất 98%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong KBr các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,02
Bromat (BrO_3)	0,001	0,005
Sunfat (SO_4)	0,002	0,01
Nitơ tổng số (qui ra N)	0,001	0,002
Bari (Ba)	0,002	0,008
Canxi (Ca)	0,002	0,01
Magiê (Mg)	0,001	0,005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0002	0,001
Sắt (Fe)	0,0002	0,001
Clorua (Cl)	0,2	0,8
Iodua (I)	0,05	0,05

Thành phẩm cũng phải đảm bảo dung dịch nước trung tính.

Hòa tan 5*g* thành phẩm trong 30*ml* nước và chia làm hai phần đều nhau. Thêm vào một phần một giọt dung dịch rượu của phenolphtalein 1%, dung dịch phải không có màu hồng. Thêm vào phần nước một dung dịch metyl dacam 0,1%, dung dịch cũng không được có màu hồng.

Điều chế

1. Đun sôi dung dịch chứa 159*g* K_2CO_3 kỹ thuật trong 150*ml* nước, vừa khuấy vừa cho thêm dần từng ít một dung dịch $FeBr^3$ (*kỹ thuật*) 50% (t.l. riêng 1,42) cho đến khi chất lỏng không còn cho màu đỏ với phenlphtalein. Muốn loại hết sunfat, cho thêm dung dịch loãng chứa 3–4*g* $Ba(OH)_2.8H_2O$ (*t.k*). Kiểm tra lượng $Ba(OH)_2$ bằng cách lấy mẫu thử: dung dịch đã lọc phải không cho kết tủa với $Ba(OH)_2$ và với H_2SO_4 2*N*.

Cho thêm KOH vào hỗn hợp đến phản ứng kiềm yếu đối với phenolphtalein và để yên. Lọc hỗn hợp, rửa kết tủa hai lần với nước, lấy nước lọc và rửa, đem cô đến khi có t.l. riêng 1,4. Lọc lại dung dịch qua giấy lọc kép và cô đến khi còn 1/3 thể tích, để nguội, tách tinh thể ra, nước rửa và sấy khô ở 120°.

Kết quả thu được 100*g*.

2. Thành phẩm hầu như không có Cl^- có thể điều chế theo phương pháp sau:

Lấy dung dịch bão hòa (38%) của thành phẩm có chứa 0,8–1,2% Cl^-, cho thêm dung dịch axit bromhydric đậm đặc (40–48%). Tách nhanh các tinh thể đã lắng xuống và sấy khô. Lượng Cl^- trong thành phẩm không quá 0,09–0,15%. Việc tinh chế ba lần theo phương pháp trên cho phép điều chế được thành phẩm chứa dưới 0,005% Cl^-.

3. Thành phẩm có độ tinh khiết cao (hàm lượng Fe và các kim loại nặng hơn 1.10^{-5}%) được điều chế bằng cách tinh chế thuốc thử *t.k.p.t* theo phương pháp hấp thụ tạo phức,

Hòa tan 500*g* KBr trong 1,5*l*, rồi thêm dần 60*ml* dung dịch natri dietyldithiocacbamat 3%. Sau 30*ph* cho thêm 30*g* than hoạt

tính nhãn hiệu *A* (kiềm), than này đã được rửa sạch trước bằng nước cất nóng (60°). Sau 20*ph* lọc than, rửa than ba lần bằng nước, thu nước rửa để riêng. Cô phần nước lọc chính (1,65–1,70%, t.l. riêng 1,18) cho đến khi thoát ra một lượng lớn tinh thể, rồi làm lạnh. Ép các tinh thể rồi sấy khô ở 80°.

Hiệu suất 400*g* (80%).

Cô nước cái (110–120*ml*) cùng với nước rửa đến khô sẽ thu được khoảng 70*g* KBr hạng *t.k.*

KALI CACBONAT

Kalium carbonicum	*Potassium carbonate*	*Kaliumcarbonat*
	Pot–ashes, Potash caustic	*Pottasche*

K_2CO_3 TLPT 138,211

Tính chất

K_2CO_3 là bột tinh thể màu trắng, t.l. riêng 2,29, chảy rữa ngoài không khí ẩm. T chảy 891°. Rất dễ tan trong nước cho phản ứng kiềm, không tan trong rượu và ête. Khi để nguội dung dịch nóng bão hòa sẽ được hydrat $K_2CO_3 . 1,5H_2O$ là những tinh thể lấp lánh dạng thủy tinh, hệ đơn tà, t.l. riêng 2,17, mất nước kết tinh ở 100°.

Bảng 145 – *Độ tan của K_2CO_3 trong nước*

t°C	K_2CO_2 %	t°C	K_2CO_2 %	t°C	K_2CO_2 %
0	51,9	50	54,8	100	60,9
10	52,2	60	55,9	110	62,5
20	52,8	70	57,1	120	64,4
30	53,4	80	58,3	130	66,2
40	53,9	90	59,6		

Bảng 155 – *Tỷ trọng các dung dịch nước K_2CO_3*

K_2CO_2 %	d_4^{20}	K_2CO_2 %	d_4^{20}	K_2CO_2 %	d_4^{20}
1	1,0072	11	1,1000	22	1,2107

2	1,0163	12	1,1096	24	1,2320
3	1,0254	13	1,1193	26	1,2536
4	1,0345	14	1,1291	28	1,2756
5	1,0437	15	1,1390	30	1,2979
6	1,0529	16	1,1490	35	1,3548
7	1,0622	17	1,1591	40	1,4141
8	1,0715	18	1,1692	45	1,4759
9	1,0809	19	1,1795	50	1,5404
10	1,0904	20	1,1898		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4221–53, thành phẩm *t.k.h.h* và *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99% K_2CO_3, thành phẩm *t.k* ít nhất 98%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong K_2CO_3 các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,005	0,005	0,01
Clorua và clorat (tính ra Cl)	0,001	0,002	0,01
Lưu huỳnh tổng số (qui ra SO_4)	0,002	0,002	0,005
Axit silic (SiO_2)	0,004	0,004	0,01
Chất kết tủa bởi amoniac (Al_2O_3 + Fe_2O_3)	0,005	0,01	0,02
Photphat (PO_4)	0,001	0,001	0,002
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,001	0,001	0,002
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,0005	0,0005
Canxi và magiê (Ca + Mg)	0,005	0,01	0,02
Asen (As)	0,00005	0,00005	0,00005
Lượng hao hụt khi nung	1	1	2

Ngoài ra, còn cần phải thử lượng natri trong thành phẩm. Lấy sợi dây platin có vòng nhỏ ở một đầu nhúng vào dung dịch thành phẩm 20%, đưa vào ngọn lửa không màu. Màu vàng của

ngọn lửa không được đậm hơn màu khi thử với dung dịch có 0,2*mg* Na^+ trong 1*ml*.

Tinh chế

1. Thành phẩm hạng *t.k.h.h* hoặc *t.k.p.t* có thể điều chế bằng cách kết tinh lại muối *t.k* trong nước. Hòa tan 200*g* K_2CO_3 trong 500*ml* nước, lọc, cho bay hơi đến khi còn 350*ml* và để nguội đến 65°. Tách các tinh thể đã lắng xuống và sấy khô, còn nước cái lại đem cho làm bay hơi lại và kết tinh.

Kết quả thu được gần 100*g*.

2. Muốn loại sạch hẳn Cl^- trong thành phẩm thì điện phân dung dịch K_2Co_3 15–20% với những tấm điện cực bằng bạc (dương cực có diện tích 154cm^2). Nếu thể tích chất điện phân là 2*l* và điện thế 0,8–1,3*V*, thì mật độ dòng ở dương cực sẽ là 0,02–0,03 mA/cm^2. Sau 50–60 giờ, thì kết thúc quá trình điện phân. Trong dung dịch có bạc clorua dạng huyền phù, huyền phù này sẽ lắng xuống sau vài giờ. Khi nào dương cực bị đen nhiều (vì tạo nên Ag_2O) thì kết thúc giai đoạn tinh chế.

Muốn loại hết bạc tan thì điện phân dung dịch trong một giờ với cực điện cực platin (điện thế 6*V*). Nhờ tinh chế, lượng Cl^- từ 1,6–1,8% giảm xuống đến 0,000%. Muốn làm cho các dương cực bạc trở lại bình thường, thì đun nóng ở 700°. Lọc dung dịch K_2CO_3, cô và cho kết tinh như bình thường.

KALI CLORAT

Kalium chloricum *Potasium chlorate* *Kalium chlorat*

$KClO_3$ TLPT 122,553

Tính chất

$KClO_3$ là những lá mảnh không màu, lấp lánh như xà cừ, hoặc là những thỏi tinh thể đơn tà bốn cạnh hay sáu cạnh. Bền khi để ngoài không khí, tan trong nước cho phản ứng trung hòa. T.l. riêng 2,344. Tan ít trong rượu 95% (0,8%) và glyxerin (3,3%), hầu như không tan trong rượu tuyệt đối.

Nóng chảy không phân hủy ở 370°. Khi đun nóng nhanh, nó đã nóng chảy, giải phóng oxy ở ngay 352°. Ở 550° nó giải phóng nhanh toàn bộ oxy.

Nếu $KClO_3$ có lẫn tạp chất cháy (như than, tinh bột giấy) thì không được đun nóng và nghiền thành phẩm đó trong cối (có thể nổ mạnh).

Bảng 156 – *Độ tan $KClO_3$ trong nước*

t°C	$KClO_3$ %	t°C	$KClO_3$ %
0	3,2	60	20,6
10	4,8	70	24,5
20	6,8	80	28,4
30	9,2	90	32,3
40	12,7	100	36,0
50	16,5		

Bảng 157 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $KClO_3$*

$KClO_3$ %	d_4^{84}
1	1,0049
2	1,0113
3	1,0178
4	1,0245
5	1,0312
6	1,080

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4235–48, thành phẩm phải có ít nhất 99% $KClO_3$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $KClO_3$ các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,002	0,005
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01
Bromat (BrO_3)	0,005	0,01

Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001	0,002
Sắt (Fe)	0,0005	0,001
Canxi (Ca)	0,002	0,005
Magiê (Mg)	0,002	0,005
Asen (As)	0,00005	0,0001

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k* thì hòa tan 100*g* KCl (*t.k*) trong 150*ml* nước, thêm 1*g* K_2CrO_4 rồi điện phân dung dịch trong 14 giờ ở 40–60°, trong quá trình điện phân phải cho thêm nước bù lượng nước bốc hơi. Điện cực là những tấm platin: bề mặt dương cực khoảng 25cm^2, âm cực 15–20cm^2. Điện thế 6–10*V*, mật độ dòng ở dương cực 0,2A/cm^2. Điện phân xong, để nguội dung dịch, tách tinh thể ra và rửa. Muốn tinh chế, lấy 100*g* thành phẩm hòa tan vào 300*ml* nước sôi, lọc dung dịch qua giấy lọc gấp để nguội. Tách tinh thể ra, rửa với một ít nước lạnh và sấy khô trong tối.

Kết quả thuốc được gần 90*g* (90%).

KALI CLORUA

Kalium chloratum *Potassium chloride* *Kalium chlorid*

KCl TLPT 74,55

Tính chất

KCl là những tinh thể lập phương, không màu (thường là những thoi dài), t.l. riêng 1,987–1,989, bền ở ngoài không khí. Khi đun nóng, nó nở toác ra và nóng chảy ở 770° thành chất lỏng sôi ở 1417°, khi để nguội đông lại thành một khối dạng thủy tinh.

Tan trong nước cho phản ứng trung hòa, không tan trong rượu tuyệt đối và ête.

Bảng 158–*Độ tan KCl trong nước*

t^oC	KCl %	t^oC	KCl %	t^oC	KCl %
0	22,2	50	30,1	90	34,9
10	23,8	60	31,3	100	36,0
20	25,5	70	32,6	130	39,8
30	27,2	80	33,8	180	43,8
40	28,7				

Bảng 159 – *Tỷ trọng các dung dịch nước của KCl*

KCl %	d_4^{20}	KCl %	d_4^{20}	KCl %	d_4^{20}
1	1,0046	9	1,0567	17	1,1111
2	1,0110	10	1,0633	18	1,1185
3	1,0175	11	1,0701	19	1,1256
4	1,0239	12	1,0768	20	1,1328
5	1,0304	13	1,0836	21	1,1401
6	1,0369	14	1,0905	22	1,1474
7	1,0436	15	1,0974	23	1,1548
8	1,0500	16	1,1043	24	1,1623

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4234–48, thành phẩm phải có ít nhất 99,8% KCl.

Lượng tạp chất tối đa cho có trong KCl các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,003	0,005	0,02
Clorat (ClO_3)	0,0012	0,0012	0,0024
Sunfat (SO_4)	0,002	0,005	0,01
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,0005	0,001	0,001
Photphat (PO_4)	0,001	0,002	0,005
Canxi (Ca)	0,005	0,007	0,01
Magiê (Mg)	0,002	0,003	0,005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,0005	0,001
Sắt (Fe)	0,0001	0,0003	0,0005

Điều chế

1. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t,* người ta hòa tan 100*g* KCl (*kỹ thuật*) trong 300*ml* nước nóng, thêm dung dịch bão hòa 5*g* $BaCl_2.2H_2O$ để yên và kiểm tra sự kết tủa SO_4^{2-} đã hoàn toàn chưa (nước lọc khi cho thêm axit clohydric và $BaCl_2$ phải không đục). Lọc, cho thêm vào nước lọc 2*ml* H_2O_2 3% và dung dịch đặc chứa 6*g* K_2CO_3, sau khi để yên, phải bảo đảm iot Ba^{2+} đã kết tủa hoàn toàn (lọc iot khi cho thêm H_2SO_4 phải không đục). Lọc lần nữa, thêm vài mililít nước H_2S và để yên kết tủa được hoàn toàn. Lọc, cô, đến khi còn một ít và thêm 5*ml* HCl (*t.k.h.h,* t.l. riêng 1,12). Tách những tinh thể ra và sấy ở 100–120°.

Kết quả thu được 85–90*g*.

Nếu khi tiến hành kết tinh có dùng máy khuấy (150–200 *vg/ph*) để khuấy dung dịch, thì thành phẩm thu được sẽ sạch hơn nhiều (theo hàm lượng các sunfat và amon).

2. Có thể tinh chế kali clorua (và các muối khác của kali) bằng than đã được oxy hóa.

Than được oxy hóa được chuẩn bị từ than hoạt tính BAY. Thoạt tiên phải không tàn hóa bằng cách đun sôi than 3–4 giờ với axit clohydric 2*N*. Sau đó thay axit bằng axit mới, rồi lại đun sôi. Lặp lại động tác này ba lần. Dùng nước rửa gạn than đã được không tàn hóa, sau đó rửa bằng dung dịch amoniac 2% đến khi không còn phản ứng với Cl (thêm axit nitric vào mẫu dung dịch thử cho đến phản ứng axit và thêm dung dịch $AgNO_3$ sẽ không xuất hiện kết tủa hoặc vẩn đục).

Than không tàn được oxy hóa như sau. Cho 500*g* than vào 2*l* HNO_3 loãng (1:1) rồi đun nóng 4–5 giờ trên bếp cách thủy ở 75–90°. Tiếp đó rửa than bằng nước cất hai lần đến khi nước có phản ứng axit yếu (pH 3–4), sau đó bằng dung dịch KOH 1*N* (loại *t.k.p.t*) đến khi nước lọc mất màu vàng, và cuối cùng rửa bằng nước đến khi nước rửa có phản ứng trung tính. Khi đó thu được than ở dạng K^+ và được dùng để tinh chế các muối bất kỳ của kali và KOH.

Cho than vào cột thủy tinh (có thể dùng buret loại thông thường), rồi cho dung dịch 10–20% KCl đã tinh chế đi qua cột than với tốc độ 50–70 giọt một phút. Dung dịch thu được thực tế không chứa các tạp chất Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}.

KALI CROMAT

Kalium chromicum *Potassium chromate* *Kalium chromat*

K_2CrO_4 TLPT 194,210

Tính chất

K_2CrO_4 là những tinh thể tà phương, màu vàng, t.l. riêng 2,74, bền ngoài không khí. T chảy ở 968°. Tan trong nước cho dung dịch đậm có phản ứng trung hòa đối với quỳ và không tan trong rượu, ête.

Bảng 160 – *Độ tan K_2CrO_4 trong nước*

t°C	K_2CrO_4 %	t°C	K_2CrO_4 %	t°C	K_2CrO_4 %
0	36,4	40	40,1	80	44,5
10	37,9	50	40,8	90	45,5
20	38,6	60	42,1	100	46,5
30	39,5	70	43,6		

Bảng 161 – *Tỷ trọng các dung dịch nước K_2CrO_4*

K_2CrO_4 %	d_4^{18}	K_2CrO_4 %	d_4^{18}	K_2CrO_4 %	d_4^{18}
1	1,0066	12	1,0999	24	1,2147
2	1,0147	14	1,1181	26	1,2354
4	1,0311	16	1,1366	28	1,2566
6	1,0477	18	1,1555	30	1,2784
8	1,0647	20	1,1748	32	1,3010
10	1,0821	22	1,1945	36	1,3478

Màu của dung dịch đậm đến mức khi pha loãng 1:40000 dung dịch vẫn còn màu vàng. Khi cho thêm axit dung dịch có màu da cam vì tạo nên $K_2Cr_2O_7$:



$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

Khi đun nóng $2K_2CrO_4$ có màu đỏ, để nguội lại vàng.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4459–48, thành phẩm phải có ít nhất 99% K_2CrO_4.

Lượng tạp chất tối đa cho phép có trong K_2CrO_4 các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,002	0,004	0,01
Kiềm tự do (OH)	0,03	0,03	0,06
Clorua (Cl)	0,001	0,003	0,005
Sunfat (SO_4)	0,01	0,025	0,05
Nhôm (Al)	0,002	0,004	0,01
Canxi (Ca)	0,002	0,005	0,01

Điều chế

1. Thành phẩm dùng làm thuốc thử được điều chế như sau:

Hòa tan 400*g* $K_2Cr_2O_7$ kỹ thuật vào *1l* nước nóng ở trong bát sứ cho thêm từng lượng nhỏ 275–280*g* $KHCO_3$ (*t.k*) hoặc một lượng tương đương K_2CO_3 (*t.k*). Sau cùng, dùng một vài mililit dung dịch KOH để trung hòa đến phản ứng kiềm yếu đối với phenolphtalein, cô đến khi có váng tinh thể và để nguội, không khuấy. Tách tinh thể đã lắng xuống (40–60*g*, phần kém tinh khiết nhất). Lọc dung dịch qua giấy lọc kép để được nước lọc hoàn toàn trong suốt, cô nước lọc đến khi còn lại ¼ thể tích, vừa cô vừa khuấy bằng đũa thủy tinh. Khi để nguội, các tinh thể nhỏ mịn K_2CrO_4 hạng *t.k.h.h* và *t.k.p.t* sẽ lắng xuống. Tách tinh thể ra, kiểm tra tính tan của nó (nếu dung dịch đục thì hòa tan 300*g* thành phẩm trong 600*ml* nước để kết tinh lại) và sấy khô ở 40–80°.

Kết quả thu được gần 300*g* (55%). Sản phẩm thu hồi từ nước cái, sau khi kết tinh lại sẽ thuộc hạng *t.k*.

Kết quả thu được tổng cộng là 450*g* (85%).

2. Thành phẩm rất tinh khiết được điều chế bằng cách dùng kali hydroxyt trung hòa anhydrit cromic khi có mặt bari cromat chất góp vô cơ để cộng kết các tạp chất:

$$CrO_3 + 2KOH + K_2CrO_4 + H_2O$$

Vừa khuấy liên tục vừa thêm 25*g* $BaCrO_4$ (từng lượng nhỏ) vào dung dịch chứa 100*g* CrO_3 trong 200*ml* nước và đã được đun nóng đến 100°, sau đó làm lạnh hỗn hợp và trung hòa bằng dung dịch KOH 30% đến pH 7,5–8,0. Muốn cho kết tủa $BaCrO_4$ (đã gom được các tạp chất Cu^{2+}, Ni^{3+}, Co^{2+}, Bi^{3+}, Fe^{3+}, SO_4^{2-}, PO_4^{2-}, CO_3^{2-} có mặt g dung dịch) đông tụ tốt, thì đun nóng huyền phù đến 70°. Làm lạnh hỗn hợp và lọc, cô nước lọc đến bắt đầu kết tinh rồi làm lạnh đến 0°. Lọc hút kết tủa trên phễu Busne, rửa bằng axeton, rồi hòa tan trong một tinh thể nước tối thiểu. Cô dung dịch đến khi xuất hiện váng tinh thể, rồi làm lạnh. Lọc hút, rửa các tinh thể K_2CrO_4 bằng axeton và sấy khô, ban đầu ở 40° (để đuổi hết axeton), sau đó ở 100–110°.

Phương pháp tinh chế này thuận lợi cho việc điều chế K_2CrO_4 hạng tinh khiết đặc biệt (khi dùng axeton loại tinh khiết đặc biệt).

KALI DICROMAT

Kalium bichromicum *Potassium bichromate* *Kalium bichromat*

$K_2Cr_2O_7$ TLPT 294,22

Tính chất

$K_2Cr_2O_7$ là những tinh thể hình kim hoặc hình phiến, thuộc hệ tam tà, không ngậm nước, màu đỏ da cam, t.l. riêng 2,70. tan trong nước, không tan trong rượu. Dung dịch màu đỏ vàng của $K_2Cr_2O_7$ làm cho giấy quỳ có màu đỏ. Khi đun sôi dung dịch có màu đỏ thẫm đậm. Ở 395° $K_2Cr_2O_7$ nóng chảy thành chất lỏng màu nâu sẫm. Để nguội, chất lỏng này đông thành một khối tinh thể. Ở nhiệt độ nung nóng trắng nó phân hủy thành Cr_2O_3, O_2 và K_2CrO_4.

Bảng 162 – *Độ tan $K_2Cr_2O_7$ trong nước*

t°C	$K_2Cr_2O_7$ %	t°C	$K_2Cr_2O_7$ %	t°C	$K_2Cr_2O_7$ %
0	4,43	40	20,6	80	41,1
10	7,5	50	25,9	90	45,2
20	11,1	60	31,2	100	50,5
30	15,4	70	36,2		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4220-48 thành phẩm có độ tinh khiết thuốc thử bất kỳ hạng nào cũng phải có ít nhất 99,8% $K_2Cr_2O_7$.

Bảng 163 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $K_2Cr_2O_7$*

$K_2Cr_2O_7$ %	d_4^{20}	$K_2Cr_2O_7$ %	d_4^{20}	$K_2Cr_2O_7$ %	d_4^{20}
1	1,0052	5	1,0336	9	1,0628
2	1,0122	6	1,0408	10	1,0703
3	1,0193	7	1,0481	11	1,0779
4	1,0264	8	1,0554	12	1,0855

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $K_2Cr_2O_7$ các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,001	0,003	0,01
Clorua (Cl)	0,002	0,005	0,01
Sunfat (SO_4)	0,01	0,025	0,05
Kim loại kết tủa bằng amoniac (Al, Fe, Cr, v.v...)	0,002	0,01	0,025
Canxi (Ca)	0,005	0,01	0,02

Điều chế

Kali dicromat có hại đối với cơ thể người ta, phá hoại da, đường hô hấp và các mô sụn, cho nên cần tránh thở phải bụi hay hơi của dung dịch thành phẩm. Khi tiếp xúc cần đeo găng tay cao su và làm trong tủ hút.

Muốn điều chế thành phẩm *tinh khiết nhất* dùng để chuẩn độ, hòa tan 100g muối kỹ thuật trong 1*l* nước nóng, lọc, chưng cất lọc đến khi còn 1/7 thể tích ban đầu, để nguội và khuấy mạnh để được những tinh thể càng nhỏ càng tốt vì những tinh thể đó tinh khiết hơn. Tác tinh thể ra, rửa từ hai đến ba lần với nước đá và kết tinh lại ba lần. Muốn vậy, người ta hòa tan 100g muối trong 150*ml* nước sôi, và đổ dung dịch vào bát sứ thành

dòng rất nhỏ, vừa đổ vừa khuấy mạnh. Để nguội, vớt những tinh thể ra và để trong nón platin hoặc ít nhất trong phễu có màng xốp thủy tinh. Sấy 2–3 giờ ở 100–105°, nghiền nhỏ *(trong tủ hút)* và sấy ở 200° trong 10–12 giờ. Kết quả phân tích cho thấy thành phẩm chứa 99,97%, 99,98% và 100,00% $K_2Cr_2O_7$.

KALI DIFLORUA

Kalium bifluoratum *Potassium bifluoride* *Kalium bifluorid*

KHF_2 TLPT 78,11

Tính chất

KHF_2 là những tinh thể lập phương, không màu, t.l. riêng 2,369.

Để ngoài không khí khô (ngay cả trong châm không), nó không tách HF. Ở ngoài không khí ẩm, nó hút nước, và lúc bấy giờ giải phóng hơi HF. Đun nóng khoảng 310°, nó bắt đầu tách HF, ở 400° áp suất hơi của HF lên đến 1*at*.

Bảng 164 – *Độ tan KHF_2 trong nước*

t°C	KHF_2 %	t°C	KHF_2 %	t°C	KHF_2 %
–7,6	16,5	20	28,15	60	44,08
0	19,70	45	38,03	80	53,28
10	23,10				

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong KHF_2 hạng *t.k* (theo ĐKKTTT BHC 4066–53). (%):

Clorua (Cl)	0,05
Sunfat (SO_4)	0,05
Sắt (Fe)	0,005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,002
Độ axit (qui ra HF)	25,3–26,0
Muối của axit flosilic (K_2SiF_6)	0,6

Ngoài ra, dung dịch (1:3) của thành phẩm cần phải trong suốt và không có tạp chất cơ học.

Điều chế

1. Trộn KOH (*t.k*) hay KF (*t.k*) với một lượng lý thuyết HF, đun cách thủy trong bát bằng platin *(trong tủ hút)* đến khi kết tinh và để nguội.

Tách tinh thể ra, rửa với rượu và sấy ở nhiệt độ phòng. Kết tinh lại sẽ được thành phẩm rất tinh khiết.

2. KHF_2 có thể điều chế dễ dàng bằng cách thêm HF vào dung dịch KF bão hòa, muối sẽ lắng xuống dạng tinh thể nhỏ mịn.

KALI DIHYDROPHOTPHAT

Kalium phosphoricum monobasicum	*Potassium phosphate monobasic*	*Kaliumphosphat einbasisch*

KH_2PO_4 TLPT 136,091

Tính chất

KH_2PO_4 là những tinh thể tứ phương, t.l. riêng 2,33. tan trong nước, không tan trong rượu. Ở 96° các tinh thể nóng chảy thành chất lỏng trong suốt, để nguội chất lỏng đó đông lại thành một khối dạng thủy tinh, không trong suốt kali metaphotphat.



$$KH_2PO_4 = KPO_3 + H_2O$$

Bảng 165 – *Độ tan KH_2PO_4 trong nước*

t°C	KH_2PO_4 %	t°C	KH_2PO_4 %
0	12,88	40	25,10
5	14,00	45	26,90
10	15,50	50	29,00
15	16,87	60	33,40
20	18,45	70	37,05
25	20,04	80	41,30
30	21,90	90	45,5
35	23,65		

Bảng 166 – *Tỷ trọng các dung dịch nước của KH_2PO_4*

KH_2PO_4 %	d_4^{20}	KH_2PO_4 %	d_4^{20}
1	1,0070	8	1,0567
2	1,0142	10	1,0711
4	1,0284	12	1,0863
6	1,0425	14	1,1028

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4198–48, lượng hao hụt khi nung sản phẩm *t.k.h.h* và *t.k.p.t* phải là 13,15–13,4%. pH của dung dịch nước của thành phẩm phải từ 4,4 đến 4,7.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong KH_2PO_4 các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,002	0,005	0,01
Chất kết tủa bởi amoniac	0,005	0,01	0,02
Hao hụt trọng lượng khi sấy khô	0,2	0,5	1
Clorua (Cl)	0,002	0,005	0,01
Sunfat (SO_4)	0,002	0,005	0,01
Sắt (Fe)	0,001	0,002	0,005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001	0,002	0,005
Nitrat (NO_3)	0,002	0,005	0,01
Asen (As)	0,0005	0,001	0,002

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm *t.k.p.t,* lấy dung dịch 35*ml* H_3PO_4 (*t.k.p.t,* t.l. riêng 1,7) trong 100*ml*, cho thêm K_2CO_3 hoặc KOH (*t.k.p.t* hoặc *t.k*) đến khi cho màu tím nhạt với giấy congo. Đun nóng dung dịch trong 1 giờ, lọc, cho bay hơi đến t.l. riêng 1,32 để nguội và tách tinh thể ra.

Kết quả thu được 50*g*.

KALI FERIXYANUA

Kalium ferricyanatum	*Potassium ferricyanide ferricyanide*	*Kalium erricyanid Ferricyankalium*
Kalium borussicum rubrum	*Red prussiate of potash*	*Rotes Blutlaugensalz*

$K_3Fe(CN)_6$ TLPT 329,26

Tính chất

$K_3Fe(CN)_6$ là những lăng trụ tà phương, màu đỏ thẫm, t.l. riêng 1,845 (bột nhỏ có màu vàng). Tan trong nước. Dưới ánh sáng dung dịch nước phân hủy dần thành $K_3Fe(CN)_6$.

Trong môi trường kiềm $K_3Fe(CN)_6$ là chất oxy hóa mạnh, có thể biến Cr^{3+} thành CrO^{2-} và Pb^{2+} thành PbO_2 chẳng hạn.

Bảng 167 – *Độ tan $K_3Fe(CN)_6$ trong nước*

t°C	$K_3Fe(CN)_6$ %	t°C	$K_3Fe(CN)_6$ %
4,4	24,8	15,6	29,0
10	26,8	37,8	37,0
13	27,5	100	48,7

Bảng 168 – *Tỷ trọng các dung dịch nước của $K_3Fe(CN)_6$*

$K_3Fe(CN)_6$ %	d_4^{20}	$K_3Fe(CN)_6$ %	d_4^{20}	$K_3Fe(CN)_6$ %	d_4^{20}
1	1,003	8	1,043	16	1,089
2	1,009	10	1,054	18	1,101
4	1,020	12	1,066	20	1,113
6	1,031	14	1,077		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4206–48, thành phẩm phải có ít nhất 99% $K_3Fe(CN)_6$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $K_3Fe(CN)_6$ các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01	0,02
Muối feroxyanua $K_4[Fe(CN)_6$	0,05	0,05	0,1
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01	0,02
Clorua (Cl)	0,005	0,02	0,04

Điều chế

Khi nóng với H_2SO_4 loãng $K_3Fe(CN)_6$ phân hủy giải phóng axit xyanhydric là chất rất độc, hít phải rất nguy hiểm đến tính mạng. Khi tác dụng với H_2SO_4 đặc thì sinh ra cacbon oxyt cũng độc.

Thành phẩm hạng t.k.p.t có thể điều chế từ muối kỹ thuật. Hòa tan 130–135g $K_3Fe(CN)_6$ kỹ thuật vào 350ml nước, khuấy và đun nóng không quá 70^o. Lọc dung dịch, để nguội nước lọc, tách những tinh thể lắng xuống, rửa và sấy khô ở nhiệt độ phòng.

Kết quả thu được 50g (37–38%).

Tận dụng nhiều nước cái để hòa tan lượng muối mới, ta có thể nâng hiệu suất lên 80–90%.

KALI FEROXYANUA

Kalium ferrocyanatum	*Potassium ferrocyanide*	*Kalium ferrocyanid Gelbes*
Kalium boruxxicum flavum	*Yellow prussiate of potash*	*Brutlaugensalz ferrocyankalium*

$K_4Fe(CN)_6.3H_2O$ TLPT 422,41

Tính chất

$K_4Fe(CN)_6.3H_2O$ là những thỏi hình vuông hay bát diện màu sáng tươi. T.l. riêng 1,88. Bền ngoài không khí. Khi đun nóng đến 100^o, nó mất nước, kết tinh và trắng ra. Khi đun nóng mạnh nó phân hủy thành KCN và Fe_3C, giải phóng nitơ. Tan trong nước, không tan trong rượu và ête. Khi để lâu, dung dịch nước nhất là dưới ánh sáng mặt trời, nó phân hủy dần.

Bảng 169 – *Độ tan $K_4Fe(CN)_6$ trong nước*

t°C	$K_4Fe(CN)_6$ %	t°C	$K_4Fe(CN)_6$ %	t°C	$K_4Fe(CN)_6$ %
0	13,0	40	29,9	80	40,7
10	17,5	60	35,9	90	42,8
20	22,4	70	36,0	100	~ 43,6
30	16,9				

Bảng 170 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $K_4Fe(CN)_6$*

$K_4Fe(CN)_6.3H_2O$ %	$K_4Fe(CN)_6$ %	d_{15}^{15}
2	1,744	1,0116
4	3,488	1,0234
6	5,232	1,0356
8	6,976	1,0497
10	8,720	1,0605
12	10,464	1,0734
14	12,208	1,0866
16	13,592	1,0999
18	15,696	1,1136
20	17,440	1,1275

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $K_4Fe(CN)_6.3H_2O$ các hạng (Theo TCQG 4207–48) (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01	0,02
Clorua (Cl)	0,005	0,01	0,02
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01	0,02
Cacbonat (CO_3)	0,01	[illegible]	0,02

Điều chế

Kali feroxyanua khi có mặt axit hay muối axit, đặc biệt khi đun nóng thì phân hủy giải phóng axit xyanhdric là chất rất độc, hít phải rất nguy hiểm đến tính mạng. Cho nên khi dùng với dung dịch axit $K_4Fe(CN)_6$, cần phải làm trong tủ hút tốt và cần đeo găng tay cao su.

1. Thành phẩm hạng *t.k.p.t* có thể điều chế từ muối kỹ thuật. Hòa tan 110*g* $K_4Fe(CN)_6.3H_2O$ kỹ thuật trong 150*ml* nước, cô đến t.l. riêng 1,2, thêm 0,1*g* than hoạt tính, khuấy, để yên trong 10*ph* và lọc. Để nguội, tách những tinh thể lắng xuống, rửa với 5*ml* nước và sấy khô ở nhiệt độ phòng.

Kết quả thu được 70–73*g*.

Khi điều chế một lượng lớn, cần phải tận dụng nước cái. Lấy nước cái thay nước để hòa tan lượng muối mới. Hòa tan 75*g* muối trong 100*ml* nước cái và 30*ml*. Trước khi cho kết tinh cần phải tinh chế dung dịch khỏi SO_4^{2-}. Muốn thế, cho thêm một ít dung dịch $Ba(OH)_2$ để loại hẳn SO_4^{2-} dưới dạng $BaSO_4$ rồi lọc.

2. Thành phẩm bền và rất tinh khiết được điều chế bằng cách đổ rượu vào dung dịch $K_4Fe(CN)_6$. Lọc kết tủa nhỏ hạt màu vàng nhạt, rửa bằng rượu và sấy khô ở nhiệt độ phòng đến trọng lượng không đổi.

Cần đựng thành phẩm trong lọ nút kín.

KALI FLORUA

Kalium fluoratum *Potassium fluoride* *Kalium fluorid*

Kf	TLPT	58,10
$KF.2H_2O$	TLPT	94,13

Tính chất

KF khan là những tinh thể lập phương, không màu, t.l. riêng 2,48. khi kết tinh trong nước, dưới 40,2° được những tinh thể đơn tà $KF.2H_2O$, t.l. riêng 2,45 ở 41° nóng chảy trong nước kết tinh. Khi để ngoài không khí, các tinh thể chảy rữa nhanh

chóng. Rất dễ tan trong nước, không tan trong rượu. Dung dịch nước có phản ứng kiềm và ăn mòn thủy tinh. T chảy của muối khan là 846°, T sôi 1505, t.l. riêng 2,48.

Bảng 171 – *Độ tan KF trong nước*

t°C	KF %	t°C	KF %	t°C	KF %
0	30,90	25	50,41	45	58,62
10	34,87	30	51,95	60	58,72
15	38,13	35	54,67	80	60,01
20	48,70	40	58,08		

Bảng 172 – *Tỷ trọng các dung dịch nước KF*

KF %	d_4^{18}	KF %	d_4^{18}	KF %	d_4^{18}
1	1,0072	10	1,0877	20	1,1847
2	1,0159	12	1,1064	22	1,2051
4	1,0334	14	1,1254	24	1,2260
6	1,0512	16	1,1448	26	1,2471
8	1,0693	18	1,1646		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4522–48, thành phẩm cần phải tan trong nước theo tỷ lệ 1:2 dung dịch phải trong suốt và không có tạp chất cơ học.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $KF.2H_2O$ các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Clorua (Cl)	0,002	0,005
Sunfat (SO_4)	0,02	0,05
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,005
Sắt (Fe)	0,2	0,001
Độ axit (qui ra K_2CO_3)	0,2	0,5
Muối của H_2SiF_6 trong thành phẩm có phản ứng axit (K_2SiF_6)	0,1	0,2
Axit silic (SiO_2) trong thành phẩm có phản ứng kiềm	0,05	0,1

Điều chế

1. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t*, lấy vào bát platin *(trong tủ hút)* 100*ml* dung dịch HF 15% (*t.k*), cho thêm K_2CO_3 (*t.k*) đến phản ứng axit (gần 52*g*). Lọc dung dịch và cô đến khi thể tích còn lại 80*ml*. Để nguội xuống 20–22°, các tinh thể của hydrat $KF.2H_2O$ lắng xuống. Lọc lấy tinh thể và ép giữa những tờ giấy lọc.

2. Muốn điều chế một lượng lớn thành phẩm hạng *t.k.p.t* thì dùng những thùng gỗ hoặc bình bằng ebonit hay nhựa vinyl. Cần phải làm trong tủ hút tốt và phải hết sức cẩn thận trong khi tiếp xúc với HF.

Bỏ vào thùng gỗ 1,5*l* nước cất, 2*kg* dung dịch HF (*t.k*) 40%. Dùng các hay bằng gỗ hay xẻng nhỏ bằng nhựa vinyl khuấy dung dịch, vừa khuấy vừa thêm từng lượng (20–30*g* một) 3,4*kg* K_2CO_3 (*t.k.p.t*) cho đến khi lấy 2*ml* dung dịch, cho thêm 2*ml* nước, đun sôi và thêm một đến hai giọt phenolphtalein, dung dịch không cho màu hồng nhạt. Trong trường hợp cần thiết, cho thêm một ít HF hoặc K_2CO_3.

Đun cách thủy dung dịch trong chậu thau hoặc chậu đồng đến khi có váng tinh thể. Để nguội, đổ nước cái ra đập vỡ các cục muối để lấy ra. Rửa với một ít nước sẽ được 2,5–2,7*kg* $KF.2H_2O$. Muốn tinh chế, ta hòa 2,5*ml* nước, để yên trong hai ngày và lọc kép trên phễu bằng đồng, hứng nước vào lọc thủy tinh. Tráng parafin bên trong.

Đổ dung dịch tinh khiết vào chậu đồng đã chùi sạch, cô đến khi có váng tinh thể và để nguội. Tách muối ra (2–2,2*kg*), lại hòa tan lần nữa vào 2–2,2*l* nước, cô đến khi có váng và cho kết tinh. Tách các tinh thể ra, bỏ vào lọ đã tráng parafin, nút cũng tráng parafin.

Kết quả thu được 1,6–1,7*kg* $KF.2H_2O$ hạng *t.k.p.t* (45–50%).

Cô nước cái sẽ được sản phẩm đạt tiêu chuẩn của thành phẩm hạng *t.k* sau khi đã kết tinh hai lần.

3. KF khan điều chế bằng cách đun nóng $Kf.2H_2O$ ở 130–150°. Làm thí nghiệm trong bát bằng đồng, dùng một thanh đồng để khuấy.

KALI HYDROCACBONAT

Kalium bicarbonicum	*Potassium bicarbonate*	*Kalium bicarbonat*
$KHCO_3$	TLPT	100,119

Tính chất

$KHCO_3$ là những tinh thể không màu, t.l. riêng 2,17, bền ngoài không khí. Tan trong nước cho phản ứng kiềm rất yếu. Khó tan trong rượu (0,05%). Ở 100°, $KHCO_3$ phân hủy thành K_2CO_3, H_2O và CO_2, ở 200°C phản ứng phân hủy còn nhanh chóng hơn nữa. Dung dịch nước của $KHCO_3$ không cho kết tủa muối bazơ với muối magiê (khác với K_2CO_3).

Bảng 173 – *Độ tan $KHCO_3$ trong nước (tính cả lượng CO_2 mất đi khi tăng nhiệt độ)*

t°C	$KHCO_3$ %	t°C	$KHCO_3$ %
0	18,4	40	31,2
10	21,7	50	34,2
20	24,9	60	37,5
30	28,1		

Bảng 174 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $KHCO_3$*

$KHCO_3$ %	d_4^{15}	$KHCO_3$ %	d_4^{15}
1	1,0058	6	1,0396
2	1,0125	8	1,0534
3	1,0260	10	1[illegible]74
4			

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4143–48, thành phẩm cần phải có ít nhất 98,5% $KHCO_3$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $KHCO_3$ các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,002	0,005	0,02
Clorua và clorat (qui ra Cl)	0,002	0,005	0,01
Lưu huỳnh tổng cộng (qui ra SO_4)	0,003	0,005	0,01
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,0005	0,001	0,002
Phốtphat (PO_4)	0,001	0,003	0,005
Axit silic và chất kết tủa bởi amoniac	0,01	0,04	0,1
Canxi và magiê	0,005	0,02	0,05
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,001	0,002
Sắt (Fe)	0,0003	0,0005	0,001

Ngoài ra, cần phải thử lượng natri trong thành phẩm. Lấy sợi dây platin, một đầu có vòng nhỏ, nhúng vào dung dịch 2 ± 0,01*g* thành phẩm trong 10*ml* nước, đưa vào ngọn lửa không màu. Màu của ngọn lửa phải không được đậm hơn màu khi thử với dung dịch 3*mg* Na^+ trong 10*ml*.

Điều chế

1. Muốn điều chế thành phẩm (*t.k*), sục khí CO_2 qua dung dịch K_2CO_3 50% cho đến khi dung dịch không cho kết tủa với dung dịch trung hòa của muối magiê. Ngay khi sục khí CO_2, một phần $KHCO_3$ đã lắng xuống. Cho nước cái bay hơi trong bình phòng ẩm chứa H_2SO_4, thu thêm được một lượng $KHCO_3$. Cần kết tinh lại thành phẩm. Hòa tan 100*g* $KHCO_3$ vào 200*ml* nước ở 70°, lọc, để nước lọc nguội dần. Tách những tinh thể ra, rửa với rượu 80% và sấy khô trong dòng khí CO_2.

Kết quả thu được gần 50*g*.

2. Thành phẩm *t.k* có thể điều chế khi sục khí CO_2 qua dung dịch KOH tinh khiết trong rượu 80%. Phần lớn $KHCO_3$ lắng xuống khi sục khí CO_2.

KALI HYDROPHOTPHAT

Kalium phosphoricum bibasicum	*Potassium phosphate dibasic*	*Kalium phosphat zweibasisch*



$K_2HPO_4.3H_2O$ TLPT 228,231

Tính chất

$K_2HPO_4.3H_2O$ có dạng tinh thể hoặc bột màu trắng, hút ẩm hết sức mạnh. T.l. riêng 2,33. rất dễ tan trong nước.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 2403–44, thành phẩm *t.k.p.t* phải có ít nhất 98% $K_2HPO_4.3H_2O$, thành phẩm *t.k* ít nhất 97%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $K_2HPO_4.3H_2O$ các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,01	0,03
Sắt (Fe)	0,003	0,005
Asen (As)	0,001	0,002
Clorua (Cl)	0,005	0,01
Nitrat (NO_3)	0,002	0,004
Sunfat (SO_4)	0,03	0,05
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,002	0,005
Magiê (Mg)	0,001	0,001

Ngoài ra, còn phải thử thành phẩm như sau:

1. *Lượng natri.* Lấy sợi dây platin, một đầu có vòng nhỏ nhúng vào dung dịch 1*g* thành phẩm trong 10*ml* nước, đưa vào phần trên của ngọn lửa đèn khí, màu của ngọn lửa không được vàng.

2. *Tính trung hòa của dung dịch.* Hòa tan 3 ± 0,01*g* thành phẩm trong 30*ml* nước vừa đun sôi, cho thêm 5*g* NaCl và ba giọt dung dịch rượu phenolphtalein 1%. Nếu dung dịch có màu hồng thì cẩn thận nhỏ từng giọt dung dịch HCl 1*N* đến khi mất màu. Nếu dung dịch không có màu thì cẩn thận từng giọt NaOH 1*N* đến khi có màu hồng. Lượng axit hoặc kiềm cần dùng không được quá 0,2*ml*.

Điều chế

Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* lấy 100*ml* H_3PO_4 (*t.k.p.t*) t.l. riêng 1,7, vừa khuấy vừa thêm dầu dung dịch 190*g* K_2Co_3 (*t.k*) và cho bay hơi đến khi khí CO_2 không bay lên. Sau đó thêm dung dịch KOH (*t.k*) đến khi có màu hồng nhạt đối với phenolphtalein (ẩn 10*g*) và đun cách cát trong bát sứ ở nhiệt độ không quá 125°. Khi ở đáy bát đã tạo lên một lớp muối thì bắt đầu khuấy mạnh và liên tục. Dần dần muối tạo thành từng cục rắn ở trong bát. Đem bát vào tủ sấy khô ở 110–125°. Giã nhanh muối khô trong cối thành hạt đường kính 3–5*mm*, sấy thêm một giờ nữa, đổ vào lọ, đậy nút và nhanh chóng tráng parafin.

Kết quả thu được 300*g* (90–95% theo H_3PO_4).

Nếu muốn được thành phẩm dạng tinh thể thì sau khi dùng kali hydroxyt để trung hòa H_3PO_4, cô dung dịch đến khi có t.l. riêng 1,7, cho thêm mầm tinh thể (vài tinh thể $K_2HPO_4.3H_2O$) và để yên để kết tinh trong hai ngày ở nhiệt độ phòng.

Tách những tinh thể ra và đổ nhanh vào lọ nút kín.

KALI HYDROSUNFAT

(Kali sunfat axit)

Kalium bisulfuricum *Potassitum bisulfate* *Kalium bisulfat*

$KHSO_4$ TLPT 136,174

Tính chất

$KHSO_4$ là những khối mặt hình thoi, t.l. riêng 2,36, tan trong nước cho phản ứng axit (từ dung dịch kết tinh được K_2SO_4). T chảy 216°, ở 160–170° đã bắt đầu biến một phần thành $K_2S_2O_7$.

Bảng 175 – *Độ tan $KHSO_4$ trong nước*

t°C	$KHSO_4$ %
0	26,6
20	32,7
40	37,9
100	54,9

Bảng 176 – *Tỷ trọng các dung dịch nước* $KHSO_4$

$KHSO_4$ %	d_4^{18}	$KHSO_4$ %	d_4^{18}	$KHSO_4$ %	d_4^{18}
1	1,0067	10	1,0720	20	1,1510
2	1,0142	12	1,0865	22	1,1670
3	1,0285	14	1,1020	24	1,1840
6	1,0425	16	1,1175	26	1,2018
8	1,0568	18	1,1335	27	1,2110

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4223–48, độ axit (tính ra H_2SO_4) trong thành phẩm phải là 35,6–36,8%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $KHSO_4$ các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,002	0,005
Clorua (Cl)	0,001	0,002
Axit silic và chất kết tủa bởi amoniac	0,01	0,02
Canxi và magiê ($CaO + Mg_2P_2O_7$)	0,005	0,01
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,002
Sắt (Fe)	0,001	0,002

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm *t.k.p.t* người ta đun nóng cẩn thận trong bát platin một hỗn hợp 87*g* K_2SO_4 (*t.k.p.t*) và 49*g* H_2SO_4 (*t.k*, t.l. riêng 1,84) cho đến khi được một khối trong suốt như nước, đổ chất lỏng vào bát sứ hay bát platin ngâm trong nước lạnh. Sau khi đã đông cứng, đập ra từng mảnh và bỏ vào lọ đậy kín.

KALI HYDROXYT

Kalium hydricum Kalium hydroxydatum Kalium oxydatum hydricum Kalium causticum — *Potassium hydroxide Caustic potash* — *Kalium hydroxyd Kaliumhydrat Aetzkali*

KOH TLPT 56,108

Tính chất

KOH là khối tinh thể, hệ tà phương, trong suốt, màu trắng, ăn da hết sức mạnh. T.l. riêng 2,04, T chảy 360,4° (khan), T sôi 1325°. Nó hấp thụ mạnh hơi ẩm và Co_2 của không khí, chảy rữa thành K_2CO_3, KOH rắn là chất làm khô. Áp suất hơi của H_2O trên KOH ở nhiệt độ phòng là 0,002*mmHg*. Không khí sau khi cho đi qua KOH rắn để làm khô ở 25°, còn chứa 0,002*mg/làm* H_2O và ở 50°, 0,007 *mg/làm* H_2O. Nó tan hết sức dễ dàng trong nước và phát nhiều nhiệt. Không nên đựng KOH trong các lọ nút nhám vì chúng bị phá hủy nhanh chóng.

Bảng/177 – *Độ tan KOH trong nước*

t°C	KOH %	t°C	KOH %	t°C	KOH %
–9	48,1	32,8	56,7	110	66,4
+8,5	50,5	33	57,0	134,6	70,2
15	51,7	49	58,5	143,0	75,7
22,5	53,4	88,5	62,5		

Bảng 178 – *Tỷ trọng các dung dịch nước KOH*

KOH %	d_4^{15}	KOH %	d_4^{15}	KOH %	d_4^{15}
1	1,0083	10	1,0918	28	1,2695
2	1,0175	12	1,1108	32	1,3117
3	1,0267	14	1,1299	26	1,3549
4	1,0359	16	1,1493	40	1,3991
5	1,0452	18	1,1688	45	1,4558
6	1,0544	20	1,1884	51	1,5262
8	1,0730	24	1,2285		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4203–48, thành phẩm *t.k.h.h* và *t.k.p.t* phải có ít nhất 82% KOH thành phẩm *t.k* ít nhất 80%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong KOH các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Clorua (Cl)	0,005	0,01	0,025
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01	0,03
Axit silic (SiO_2)	0,01	0,02	0,1
Photphat (PO_4)	0,003	0,005	0,01
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,001	0,001	0,001
Sắt (Fe)	0,0005	0,001	0,002
Kim loại nặng nhóm H_2S qui ra (Ag)	0,003	0,003	0,003
Canxi (Ca)	0,006	0,012	0,03
Bồ tạt (K_2CO_3)	1	2	4
Chất kết tủa bởi amoniac (Al_2O_3, Fe_2O_3)	0,01	0,02	0,1

Điều chế

Khi tiếp xúc với dung dịch kiềm đậm đặc hay kiềm nóng chảy, cần phải bảo vệ mắt bằng kính dán vững chắc (kính ôtô) hay màn chắn bằng thủy tinh.

1. KOH tinh khiết có thể điều chế bằng cách điện phân dung dịch K_2CO_3 tinh khiết. Bình điện phân là một thùng tròn, cao 18*cm*, đường kính 40*cm*. Ở đáy có một tấm kính hình tan giác, trên tấm kính để một ống trụ tròn bằng thủy tinh cao 40*cm*, đường kính 24*cm*. Dương cực là ba đĩa bằng bạc, đường kính 20*cm*, buộc vào sợi dây bằng bạc, đĩa này trên đĩa kia, để trong ống tròn. Diện tích bề mặt tổng cộng của dương cực là khoảng 2000cm^2. Đổ thủy ngân tinh khiết đã cất lại (gần 9*kg*) vào bình ngoài như thế nào để ống trụ tròn ngập vào thủy tinh không quá 1,5–2*cm*. Đổ thêm vào bình ngoài 1,5*l* nước cất, nhúng sợi niken hay lá sắt mạ niken đến tận thủy ngân để làm âm cực. Đổ vào ống tròn bên trong 470*ml* dung dịch chứa 130*g* K_2CO_3.

Quay tròn dương cực (60*vg/phenolphtalein*) và nối dòng điện 20–22*A*, 3,5*V*. Có thể tăng dần điện thế đến 8–9*V*. Sau ba giờ điện phân, cường độ dòng điện giảm xuống còn 0,2–0,1*A*. Tiếp tục điện phân một giờ nữa. Trước khi ngắt điện, dùng ống xi–phông lấy dung dịch trong ống trong đổ vào bát bằng bạc. Sau đó ngắt điện. Đổ vào một lượng mới dung dịch và lặp lại quá trình trên. Cô dung dịch KOH trong bình bạc, tốt hơn nữa là cô trong chân không.

Kết quả thu được 100*g* (97%).

2. Thành phẩm KOH kém tinh khiết hơn có thể điều chế bằng cách sau:

Hòa tan trong bát sắt 300*g* $Ba(OH)_2.8H_2O$ tinh thể (*t.k*) trong 1*l* nước, thêm dung dịch đặc nóng chứa 120*g* K_2SO_4 (*t.k*) cho đến khi các giọt chất lỏng còn lại sẽ không cho kết tủa với H_2SO_4 hoặc nước barit (thử trên kính đồng hồ đặt trên giấy đen). Lọc nhanh chất lỏng qua giấy lọc gấp, cô từng lượng nhỏ nước lọc, càng nhanh càng tốt, trong bát bằng bạc cho đến khi nóng chảy một cách êm dịu. Đổ chất lỏng vào bát bạc hay niken, xoay nghiêng bát như thế nào để chất lỏng đông lại thành lớp đều đặn. Lấy lớp đó ra, nghiền khi còn nóng, bỏ vào lọ nút cao su hay li–e đã tráng parafin.

3. Muốn tinh chế KOH kỹ thuật, ngâm vài ngày KOH đó trong một lượng rượu gấp ba, tách dung dịch trong suốt khỏi các tạp chất lắng xuống ở đáy thành khối rắn hay nhão. Cất dung dịch này, một phần còn lại đem cho vào bát bạc cho đến khi KOH nóng chảy. Giai đoạn tiếp theo làm giống như phương pháp 2.

KALI IODAT

Kalium jodicum *Potassium iodate* *Kalium jodat*

KIO_3 TLPT 214,01

Tính chất

KIO_3 là những tinh thể lập phương không màu, đục hoặc trắng sữa, t.l. riêng 3,89. khi đun nóng, nó nóng chảy ở 560° ở

nhiệt độ cao hơn, phân hủy giống như $KClO_3$ giải phóng O_2 tạo thành KI. Dễ tan trong nước, không tan trong rượu. Dung dịch nước hoàn toàn trong suốt.

KIO_3 là chất oxy hóa, khi trộn với chất hữu cơ sẽ bị nổ khi va chạm.

Bảng 179 – *Độ tan KIO_3 trong nước*

t°C	KIO_3 %	t°C	KIO_3 %
0	4,5	60	15,6
20	7,5	80	19,9
30	10,5	100	14,4
40	11,4		

Bảng 180 – *Tỷ trọng các dung dịch nước KIO_3*

KIO_3 %	d_4^{18}	KIO_3 %	d_4^{18}
1	1,0071	4	1,0333
2	1,0151	5	1,0424
3	1,0245	6	1,0515

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4202–48, thành phẩm *t.k.h.h* và *t.k.p.t* phải có ít nhất 99,8% KIO_3, thành phẩm *t.k* ít nhất 99,5%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong KIO_3 các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,002	0,005	0,01
Iodua (I)	0,001	0,002	0,005
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01	0,02
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,001	0,002
Sắt (Fe)	0,0002	0,0005	0,001
Clorua và clorat (qui ra Cl)	0,005	0,02	0,05

Ngoài ra, cần phải thử tính axit của thành phẩm. Hòa tan 5*g* thành phẩm trong 100*ml* nước. Thêm vào dung dịch hai giọt dung dịch rượu phenolphtalein 1% và một giọt dung dịch NaOH hay KOH 0,1*N*, dung dịch phải có màu hồng.

Điều chế

Thành phẩm hạng *t.k.p.t* điều chế như sau:

Lấy dung dịch 200*g* $KIO_3.HIO_3$ kỹ thuật trong 1100*ml* nước, đun nóng đến 70–80° thêm dần dung dịch 30% KOH kỹ thuật đến phản ứng kiềm đối với quỳ (65–70*ml*). Lọc dung dịch và để yên trong một đêm. Tách những tinh thể đã lắng xuống và rửa với 40*ml* nước.

Thêm vào nước cái 100*g* $KIO_3.HIO_3$, đổ thêm dung dịch KOH 30% đến phản ứng kiềm (30–35*ml*), lọc và cho kết tinh. Cô nước cái (gần 1*l*) đến khi tạo thành váng tinh thể và thôi kết tinh.

Góp các tinh thể KIO_3 của ba lần kết tinh, sẽ được gần 240*g* muối. Lọc và để nguội. Tách những tinh thể lắng xuống (gần 75*g*) và rửa với 50*ml* nước. Lấy nước rửa đổ vào nước cái, thêm 200–250*ml* nước và 90*g* KIO_3 thô còn lại. Sau khi đun nóng, lọc và để nguội thu được 85*g* KIO_3. cô nước cái lần thư hai (gần 1*l*) đến khi tạo thành váng, cho kết tinh sẽ được thêm 50*g* KIO_3.

Đem thành phẩm đạ điều chế được (210*g*) kết tinh lại một lần nữa trong cùng những điều kiện như trên. Lúc đầu hòa tan 125–130*g* trong 900*ml* nước. Sau khi kết tinh, cho thêm 250*ml* nước và 80*g* KIO_3 còn lại. Sau cùng, cọ nước cái lần thứ hai đến có váng và để nguội. Góp các tinh thể của các lần kết tinh, sấy khô trên tấm da cừu ở 30–40°.

Kết quả thu được 175*g* (54%).

Cần sử dụng nước cái sau cùng để điều chế HIO_3.

KALI IODUA

Kalium jodatum *Potassium iodide* *Kalium iodid*

KI TPLT 166,01

Tính chất

KI là những tinh thể hình lập phương, trong suốt hoặc mờ đục, t.l. riêng 3,115, bền ở ngoài không khí khô. Ở 686° muối nóng chảy, khi để nguội nó đông lại thành một khối tinh thể có ánh xà cừ. T sôi 1331°, rất dễ tan trong nước, lúc tan hấp thụ nhiệt. Dưới ánh sáng, dung dịch nước bị vàng dần và giải phóng iot.

Dung dịch KI hòa tan iot tạo nên hợp chất KI_3 không bền.

Nó tan trong rượu và axeton. Rượu nóng hòa tan rất nhiều KI, để nguội KI kết tinh thành những tinh thể hình kim. Nó cũng tan trong pyridin (0,26% ở 10°, 1,1% ở 116°).

Bảng 181 – *Độ tan KI trong nước*

t°C	KI %	t°C	KI %	t°C	KI %
−22,65	51,8	21,05	58,9	65	64,5
−11,53	53,8	29,1	59,9	74,75	65,1
0	55,7	37,3	61,0	86,35	66,0
+9,5	65,4	45,75	62,1	110,2	68,3
12,9	57,9	55,05	62,8	120,0	68,8

Bảng 182 – *Tỷ trọng các dung dịch nước KI*

KI %	d_4^{20}	KI %	d_4^{20}	KI %	d_4^{20}
1	1,0055	16	1,1284	35	1,3308
2	1,0130	18	1,1469	40	1,3959
4	1,0281	20	1,1660	45	1,4672
6	1,0437	22	1,1857	50	1,5457
8	1,0597	24	1,2060	55	1,6327
10	1,0761	26	1,2270		
12	1,0930	28	1,2487		
14	1,1104	30	1,2712		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong KI các hạng (Theo TCQG 4232–48) (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01	0,02
Độ kiềm (tính ra K_2CO_3)	0,01	0,03	0,05
Sunfat (SO_4)	0,003	0,01	0,02
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,001	0,002	0,002
Bari (Ba)	0,002	0,004	0,008
Canxi (Ca)	0,002	0,005	0,01
Magiê (Mg)	0,001	0,003	0,05
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0002	0,0005	0,001
Sắt (Fe)	0,0002	0,0005	0,001
Iodat (IO_3)	0,002	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,02	0,05	0,1

Điều chế

Thành phẩm có độ tinh khiết thuốc thử được điều chế theo hai phương pháp đầu:

1.



$$3Fe + 4I_2 = Fe_3I_8$$



$$Fe_3I_8 + 4K_2CO_3 = Fe_3O_4 + 8KI + 4CO_2$$

Bỏ vào bình cầu cỡ 250*ml* 7–8*g* mạt sắt, 50*ml* nước vừa lắc vừa thêm từng lượng nhỏ 25*g* iot *(trong tủ hút)*. Đun hơi nóng hỗn hợp đến khi hòa tan hoàn toàn iot, dung dịch sẽ có màu lục hoặc vàng thẫm.

Đổ chất lỏng khỏi mạt sắt dư; đu chất lỏng đến sôi và cho thêm dung dịch đun sôi chứa 17*g* K_2CO_3 kỹ thuật trong 50*ml* nước. Đổ hỗn hợp tương đối đặc vào bát sứ, đun thêm hỗn hợp càng sinh ra Fe_3O_4 càng lỏng dần. Mẫu dung dịch lấy để thử, sau khi đã lọc cần phải không màu và không có sắt (trường hợp ngược lại cần thêm vào dung dịch đun sôi một ít K_2CO_3). Lọc hỗn hợp, rửa kết tủa Fe_3O_4. Lấy cả nước rửa và nước lọc đun đến

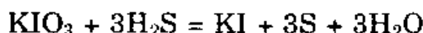
sôi sục, lọc lần nữa, cô đến khi có váng tinh thể và cho kết tinh dần (lúc đầu để chỗ ấm, sau lạnh). Tách những tinh thể đã lắng xuống, rửa bằng nước đá. Đổ nước rửa vào nước cái và cô lần nữa cho đến khi được tinh thể.

Kết quả thu được 25–30*g*.

2.



$$3I_2 + 6KOH = KIO_3 + 5KI + 3H_2O$$



$$KIO_3 + 3H_2S = KI + 3S + 3H_2O$$

Lấy iot kỹ thuật, rửa nước từ ba đến bốn lần, hòa tan vào dung dịch 30% KOH kỹ thuật. Cho luồng khí H_2S vào dung dịch đến bão hòa để khử KIO_3.

Thêm H_2SO_4 vào chất lỏng đến phản ứng hơi axit đối với congo, đun cách thủy để loại hết mùi H_2S và cho tác dụng với huyền phù $BaCO_3$ để liên kết ion SO_4^{2-} (thử để đảm bảo kết tủa đã hoàn toàn). Lọc lấy kết tủa và rửa nước. Ta có thể dùng thẳng nước lọc và nước rửa để làm dung dịch KI hoặc cô đến khi bắt đầu kết tinh sẽ được thành phẩm tinh thể.

3. Lấy dung dịch 40*g* KOH (*kỹ thuật*) trong 160*ml* nước, làm lạnh đến 8–10°, vừa khuấy vừa làm lạn vừa cho thêm trong 10–15*ph* 46*ml* pehydrol. Đổ chậm cuối cùng H_2O_2 (trong 20–30*ph*) vào dung dịch 100*g* iot (*kỹ thuật*) và 125*g* KI trong 150*ml* nước ở 20° (không quá nhiệt độ này). Cho thêm vào dung dịch này 100*g* iot nữa và cùng một lượng tương đương dung dịch kiềm của H_2O_2. thêm hai lần nữa cùng lượng iot và H_2O_2 như trên rồi thêm một lượng iot thứ năm nữa và cho thêm dung dịch H_2O_2 (gồm 72*ml* pehydrol trong 240*ml* dung dịch KOH 25%) cho đến khi mất màu iot (màu của dung dịch chuyển đột ngột từ đỏ sang vàng). Dung dịch thu được chứa gần 550*g* KI, 3*g* KOH trong 1*l* và không có KIO_3. cho vào dung dịch này 10*g* than hoạt tính, lọc và thêm một lượng tương đương $Ba(OH)_2$ hay $BaCo_3$ để kết tủa SO_4^{2-} (thử để đảm bảo kết tủa đã hoàn toàn chưa). Lọc dung dịch một lần nữa, làm bay hơi và cho kết tinh. Tách những tinh thể ra và dùng 100*ml* dung dịch KI bão hòa rửa tinh thể cho đến khi hết kiềm. Tận dụng nước cái, hiệu suất là 97% tính theo iot.

4. Thu hồi lại KI từ các bã iot. Kết tủa Cu_2I_2 gom được trong phòng thí nghiệm phân tích (trong định phân đồng bằng iot) có thể chuyển dễ dàng thành KI. Bỏ 800–1000*g* Cu_2I_2 đã gom được vào một cốc hay bát sứ cỡ 2–3*l*, đun nóng và khuấy với dung dịch KOH 20%, lượng KOH lấy ít hơn 5–7% lượng tính theo phản ứng.



$$Cu_2I_2 + 2KOH = Cu_2O + 2KI + H_2O$$

Để tạo nên khuấy Cu_2O nâu đỏ, chất lỏng sau khi đun sôi 10*ph*, cần phải hơi kiềm (lấy một giọt dung dịch timolphtalein 1% nhỏ lên giấy lọc, mặt dưới của giấy phải có vết màu chàm).

Lọc kết tủa, cô nước lọc đến khi còn 1*l*, ở 60–70° cho thêm iot đã nghiền nhỏ cho đến khi dung dịch có màu hung nhạt. Tiếp tục đun nóng và cho khí H_2S bão hòa dung dịch rồi để yên. Sau một ngày lọc kết tủa (CuS + S), rửa kết tủa với nước và đun nóng nước lọc đến khi mất mùi H_2S.

Để làm cho dung dịch mất màu, đun sôi dung dịch trong 10–15*ph* với 1–2*g* than hoạt tính và lọc. Đun cách thủy nước lọc, thêm rất ít iot đến màu nâu nhạt rồi thêm vài giọt dung dịch $Na_2S_2O_3$ để làm mất màu. Sau cùng, làm bay hơi cho đến khi có váng muối, để yên vài ngày, tách những tinh thể ra. Dùng nước cái, có thể điều chế được một lượng KI nhiều hơn.

Thử

Cần phải thử thành phẩm điều chế từ bã của phòng thí nghiệm:

1. *Các chất oxy hóa.* Hòa tan 1*g* thành phẩm vào 20*ml* nước, thêm 0,5*ml* dung dịch tinh bột và 0,5*ml* H_2SO_4 4*N*, trong 5*ph* phải không có màu xanh.

2. *Các chất khử.* Lấy dung dịch đã thử ở trên, thêm một giọt dung dịch I_2 0,01*N*, dung dịch I_2 phải có màu chàm bền.

KALI MANGANAT

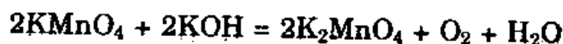
Kalium manganicum *Potassium nanganate* *Kalium manganat*

K_2MnO_4 TLPT 197,13

Tính chất

K_2MnO_4 là những tinh thể hình thoi rất nhỏ, màu lục thẫm. Tan trong nước cho dung dịch màu lục kém bền. Khi để lâu cũng như khi tác dụng với axit (ngay cả với CO_2), màu dung dịch chuyển thành màu đỏ vì tạo nên $KMnO_4$.

Điều chế



$$2KMnO_4 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + O_2 + H_2O$$

đun sôi trong bát sứ dung dịch bão hòa chứa 10*g* $KMnO_4$ với 60*g* dung dịch KOH 50% cho đến khi oxy không bay lên. Để nguội, lấy những tinh thể đã lắng xuống, đổ vào đĩa bằng đất sét xốp, ép rồi kết tinh lại bằng cách hòa tan trong một ít nước hay dung dịch KOH 10–15% và để cho dung dịch bốc hơi trong bình phòng ẩm chân không đựng H_2SO_4. Lấy các tinh thể hầu như đen đã tách ra, ép trên các tấm xốp, đổ vào lọ và để trong khí quyển nitơ.

KALI–NATRI CACBONAT

Kalium–natrium carbonicum *Potassium sodium carbonate* *Kaliumnatrium carbonat*

$KNaCO_3$ TLPT 122,102

Tính chất

$KNaCO_3$ là một chất bột, tan trong nước. Thành phẩm có tính chất tương tự các cấu tử trong thành phẩm của nó là K_2CO_3 và Na_2CO_3; chỉ có khác là nhiệt độ nóng chảy thấp hơn nhiều nhiệt độ nóng chảy riêng của K_2CO_3 và Na_2CO_3.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4332–48, thành phẩm đã nung nóng ở 270–300° phải có 99,0–101,0% cacbonat (qui ra $KNaCO_3$).

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $KNaCO_3$ các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,01	0,02
Clorua (Cl)	0,005	0,01
Lưu huỳnh tổng cộng (qui ra SO_4)	0,005	0,01
Axit silic và các chất kết tủa bằng amoniac	0,01	0,05
Canxi và magiê ($CaO + Mg_2P_2O_7$)	0,01	0,02
Photphat (PO_4)	0,003	0,005
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,0005	0,001
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,001
Sắt (Fe)	0,0005	0,001
Asen (As)	0,00005	0,00005
Lượng hao hụt khi nung	6,0	6,0

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm *t.k.p.t* lấy hỗn hợp 106*g* $Na_2Co_3.10H_2O$, 72*g* K_2CO_3 *t.k.p.t* và 200*ml* nước, vừa khuấy vừa đun sôi. Lọc dung dịch, cô đến trạng thái sệt, tách trên phễu Busne khi còn nóng và sấy khô ở 80–90°. Mọi việc cần phải làm trong bát bằng thép không gỉ.

Hiệu suất 60–70%.

KALI–NATRI TACTRAT

(Muối Xâynhet)

Kalium–natrium tartaricum	*Potassium sodium tartrate*	*Kaliumnatrium tartrat Seignettesalz*
Tartarus natronatus	*Rochelle salt*	*Weinsaures kalium–natrium*

$KNaC_4H_4O_6.4H_2O$ TLPT 282,231

Tính chất

$KNaC_4H_4O_6.4H_2O$ là tinh thể lớn không màu, hệ tà phương, t.l. riêng 1,767, nóng chảy ở 70–80° trong nước kết tinh của nó.

Ở 100°, nó chuyển thành monohydrat $KNaC_4H_4O_6.H_2O$, ở 130° nó mất nốt phân tử nước cuối cùng. Khi đun nóng mạnh hơn, nó phân hủy giải phóng CO và H_2O.

Muối dễ tan trong nước và không tan trong rượu.

Bảng 183 – *Độ tan $KNaC_4H_4O_6.4H_2O$ trong nước*

t°C	$KNaC_4H_4O_6$ %	t°C	$KNaC_4H_4O_6$ %
–4,3	19,3	20	35,4
0	22,1	30	43,3
10	28,9		

Bảng 184 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $KNaC_4H_4O_6$*

$KNaC_4H_4O_6$ %	d_4^{20}	$KNaC_4H_4O_6$ %	d_4^{20}	$KNaC_4H_4O_6$ %	d_4^{20}
1	1,0049	14	1,0965	28	1,2059
2	1,0116	16	1,1114	30	1,2225
4	1,0252	18	1,1265	32	1,2394
6	1,0390	20	1,1419	34	1,2566
8	1,0530	22	1,1576	36	1,2742
10	1,0673	24	1,1735		
12	1,0818	26	1,1896		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Lượng tạp chất tối đa cho phép có trong $KNaC_4H_4O_6.4H_2O$ các hạng (Theo TCQG 5845–51) (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,002	0,005
Sunfat (SO_4)	0,01	0,05
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,01	0,02
Canxi (Ca)	0,002	0,005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,001
Sắt (Fe)	0,001	0,002

Ngoài ra, cần phải thử phản ứng của dung dịch nước của thành phẩm và xác định lượng chất khử trong thành phẩm.

Điều chế

Thành phẩm hạng *t.k.p.t* điều chế như sau:

Lấy dung dịch nóng 89*g* K_2CO_3 (*t.k*) trong 180*ml* nước, thêm dần axit tactric $H_2C_4H_4C_6$ (loại thực phẩm) đến phản ứng kiềm yếu đối với phenolphthalein (gần 90*g*). Sau đó cho thêm 72*g* Na_2CO_3 và $H_2C_4H_4C_6$ đến khi phenolphtnalein có màu hồng nhạt và cho luồng khí H_2S sục qua để kết tủa các kim loại nhóm H_2S. Đun sôi dung dịch đến khi loại sạch H_2S lọc và để nguội. Tách các tinh thể ra và kết tinh lại hai lần trong nước nóng.

Kết quả thu được 150*g*.

KALI NITRAT

Kalium nitricum *Potassium nitrate* *Kaliumnitrat*
Kalisalpeter

KNO_3 TLPT 101,108

Tính chất

KNO_3 là những tinh thể hình trụ, thuộc hệ tà phương, trong suốt, không màu, bền ngoài không khí, t.l. riêng 2,10. Dễ tan trong nước và dung dịch loãng của rượu, hầu như không tan trong rượu tuyệt đối. Ở 334° nóng chảy thành chất lỏng linh động, đun nóng tiếp tục nó phân hủy, giải phóng oxy tạo nên KNO_2.

Bảng 185 – *Độ tan KNO_3 trong nước*

t°C	KNO_3 %	t°C	KNO_3 %	t°C	KNO_3 %
–3	11,0	30	31,5	70	58,0
0	11,6	40	39,1	80	62,8
10	17,7	50	46,2	90	67,1
20	24,1	60	52,5	100	71,1

Bảng 186 – *Tỷ trọng các dung dịch nước KNO_3*

KNO_3 %	d_4^{20}	KNO_3 %	d_4^{20}	KNO_3 %	d_4^{20}
1	1,0045	7	1,0429	16	1,1039
2	1,0108	8	1,0494	18	1,1181
3	1,0171	9	1,0560	20	1,1326
4	1,0234	10	1,0627	22	1,1473
5	1,0299	12	1,0762	24	1,1623
6	1,0363	14	1,0899		

Bảng 187 – *Độ tan KNO_3 trong dung dịch nước của alcol etylic ở 15°*

Rượu %t.l	KNO_3 %	Rượu %t.l	KNO_3 %
10	13,2	50	2,8
20	8,5	60	1,7
30	5,6	80	0,4
40	4,3		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4217–48, thành phẩm phải có ít nhất 99,8% KNO_3.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong KNO_3 các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,004	0,005	0,01
Clorua (Ci)	0,0005	0,001	0,002
Clorat và peclorat (qui ra Cl)	0,001	0,002	0,005
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01	0,02
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0003	0,0005	0,001
Sắt (Fe)	0,0005	0,0008	0,001
Canxi và magiê (dạng CaO và $Mg_2P_2O_7$)	0,005	1,11	1,12
Photphat (PO_4)	0,0005	0,001	0,001
Nitrit (NO_2)	0,0001	0,0005	0,001
IOdat (IO_3)	0,001	0,002	0,004

Điều chế

Thành phẩm *t.k* có thể điều chế dễ dàng bằng cách kết tinh lại xanpết kỹ thuật. Hòa tan 100*g* xanpét trong 80*ml* nước nóng, lọc qua giấy lọc gấp, vừa khuấy vừa để nguội. Tách tinh thể ra và sấy khô. Sử dụng nước cái có thể đạt được hiệu suất 97%.

Muốn loại tạp chất KNO_2 thì việc loại tạp chất đó phức tạp hơn một ít. Muốn thế, lấy dung dịch 400*g* KNO_3 trong 900*ml* nước, thêm 20*ml* HNO_3 (t.l. riêng 1,4) và nhỏ thêm từng giọt dung dịch $KMnO_4$ đến khi màu đỏ không mất nữa. Cho thêm từ hai đến ba giọt dung dịch axit axalic để làm mất màu đỏ, thêm K_2CO_3 đến phản ứng kiềm yếu để kết tủa Mn^{2+} có trong dung dịch. Lọc kết tủa $MnCO_3$ trung hòa cẩn thận nước lọc bằng HNO_3 đến phản ứng trung hòa rồi làm bay hơi đến khi có váng tinh thể. Giai đoạn tiếp theo tiến hành như đã nói ở trên.

KALI NITRIT

Kalium nitrosum *Potassium nitrite* *Kaliumnitrit*

KNO_3 TLPT 85,108

Tính chất

KNO_3 là khối kết tinh hình sợi, màu trắng. t.l. riêng 1,92. Loại thường bán trên thị trường là những thoi màu trắng hoặc hơi vàng nhạt. Nó hút hơi ẩm của không khí và chảy rữa. KNO_2 hoàn toàn tinh khiết sẽ không hút ẩm. T chảy 441°, rất dễ tan trong nước. Không tan trong cồn etylic 94–100%, tan trong dung dịch rượu loãng. Không tan trong axeton, ít tan trong cồn metylic. Dung dịch nước có phản ứng kiềm. Dung dịch nước bão hòa của KNO_2 sôi ở 132°.

Bảng 188 – *Độ tan KNO_2 trong nước*

t°C	KNO_2 %	t°C	KNO_2 %
0	73,65	60	77,75
20	75,41	80	78,98
40	77,0	98	80,35

Bảng 189 – *Tỷ trọng các dung dịch nước của* KNO_2

KNO_2 %	$d_4^{17,5}$	KNO_2 %	$d_4^{17,5}$	KNO_2 %	$d_4^{17,5}$
1	1,005	14	1,088	40	1,284
2	1,011	16	1,102	45	1,329
4	1,024	18	1,116	50	1,378
6	1,036	22	1,144	55	1,430
8	1,049	26	1,172	60	1,484
10	1,062	30	1,203	65	1,540
12	1,075	35	1,242	70	1,598

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4144–48, thành phẩm *t.k.h.h* và *t.k.p.t* phải có ít nhất 90% KNO_2 và thành phẩm *t.k.h.h* ít nhất 85%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong KNO_2 các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,003	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,005	0,01	0,02
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01	0,02
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0002	0,0005	0,001
Sắt (Fe)	0,0002	0,0004	0,001

Điều chế

1. Thành phẩm có thành phần phần trăm cao chỉ chứa một ít tạp chất bạc [dạng ion phức $Ag(NO_2)_2$] có thể điều chế theo phương pháp sau:

Lấy một huyền phù mịn của $AgNO_2$, vừa khuấy vừa thêm dần một lượng lý thuyết KCl (*t.k*), về cuối nên dùng dung dịch KCl loãng chuẩn độ $AgNO_2$ cho đến khi hỗn hợp phản ứng không chứa Ag^+ và Cl^- nữa. Lọc hỗn hợp, cô nước lọc trong chân không (200*mmHg*) đến khô và kết tinh lại sản phẩm trong nước.

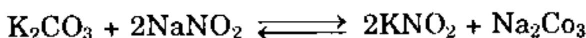
Phần tinh thể lắng xuống lúc đầu chứa 99,66% KNO_2, 0,32% H_2O, 0,007% Ag^+ và không chứa SO_4^{2-}.

2. Muốn điều chế những lượng lớn thành phẩm có độ tinh khiết 80% thì làm như sau:

Cho thêm dư chì xốp (điều chế bằng cách cho Zn tác dụng với dung dịch $Pb(CH_3COO)_2$ vào dung dịch KNO_3, đun cách thủy trong hai giờ. Cứ một phần KNO_3 thì lấy hai phần Pb. Sau khi quá trình đã kết thúc, sục vào dung dịch một dòng khí CO_2 tinh khiết để kết tủa chì. Lọc dung dịch, cô nước lọc đến khi sánh như dầu, tách ra các tinh thể KNO_3 và cho rượu 90% vào dầu đó cho đến khi tinh thể KNO_3 không lắng xuống nữa. Tách tinh thể KNO_3 ra, đun cách thủy lọc. Sau khi để nguội, tách tinh thể KNO_2 ra và sấy khô trong bình phòng ẩm chân không. Thành phẩm không có Cl^-, So_4^{2-} và các kim loại nặng nhưng chỉ có được 80% KNO_2 (còn lại là KNO_3).

Hiệu suất 60%.

3. Muốn điều chế những lượng lớn thành phẩm có độ tinh khiết thuốc thử, từ $NaNO_2$ kỹ thuật thì dùng phương pháp dực vào phản ứng cân bằng:



$$K_2CO_3 + 2NaNO_2 \rightleftarrows 2KNO_2 + Na_2Co_3$$

và độ tan khác nhau của KNO_2 và Na_2CO_3.

Trước tiên, kết tinh lại các sản phẩm kỹ thuật để có $NaNO_2$ và K_2CO_3 hạng *t.k.p.t* hoặc *t.k.h.h* và xác định chính xác hàm lượng phần trăm của chúng. Dùng $NaNO_2$ dư 4% so với tính lý thuyết sẽ thu được các kết quả tốt nhất. Đun nóng dung dịch 1200*g* K_2CO_3 (tính 100%) trong 1100*ml* nước, thêm dung dịch nóng của 1248*g* $NaNO_2$ (tính 100%) trong 1340*ml* nước. Vừa khuấy vừa đun cách thủy chất lỏng đến khi có t.l. riêng 1,47 ở 70° (hoặc 1,5 ở 20°). Thỉnh thoảng múc hết các tinh thể Na_2CO_3 hydrat đã lắng xuống, tách tinh thể ra, lấy nước lọc đổ vào dung dịch chính.

Sau khi để nguội dung dịch, tách ra những tinh thể $Na_2CO_3.10H_2O$ và cô lại lần thứ hai nước lọc đến khi có t.l. riêng 1,62 (ở 20°) rồi để nguội mới được KNO_2 lắng xuống, KNO_2 còn lẫn Na_2CO_3, cần kết tinh lại. Nếu cô tiếp tục nước cái còn có thể

tách ra được một ít tinh thể hạng *t.k.h.h* và *t.k.p.t.* sau khi vừa trộn vừa sấy khô thành phẩm ở 60–70°, làm nguội nhanh và cho vào lọ nút nhám.

Kết quả thu được gần 1,5*kg* KNO_2. Phương pháp này chỉ tốt khi điều chế một lượng lớn thuốc thử.

4. Để điều chế thành phẩm có thành phần phần trăm cao có thể áp dụng phương pháp như đối với $NaNO_2$ (xem *"Natri nitrit"*, mục 3, phần điều chế).

KALI OXALAT

Kalium oxalicum *Potassium oxalate* *Kaliumoxalat*

Oxalsaures kalium

$K_2C_2O_4.H_2O$ TLPT 184,238

Tính chất

$K_2C_2O_4.H_2O$ là những tinh thể hình thoi, không màu, t.l. riêng 2,08. Ở 100° nó bắt đầu mất nước kết tinh, trở thành khối không trong suốt và chỉ hoàn toàn mất nước ở 160°. Dung dịch nước bão hòa có phản ứng kiềm yếu (pH 8,2).

Bảng 190 – *Độ tan $K_2C_2O_4$ trong nước*

t°C	$K_2C_2O_4$ %	t°C	$K_2C_2O_4$ %
0	20,3	60	35,1
10	23,7	70	37,2
20	26,4	80	39,5
30	28,6	90	41,3
40	30,8	100	44,0
50	33,0		

Bảng 191 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $K_2C_2O_4$*

$K_2C_2O_4$ %	d_4^{18}	$K_2C_2O_4$ %	d_4^{18}
1	1,0061	8	1,0596
2	1,0136	10	1,0753
4	1,0288	12	1,0912
6	1,0441	14	1,1072

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 5868–51, thành phẩm *t.k.h.h* và *t.k.p.t* phải có ít nhất 99,8% $K_2C_2O_4.H_2O$, thành phẩm *t.k* ít nhất 99,5%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép có trong $K_2C_2O_4.H_2O$ các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,003	0,005	0,02
Clorua (Cl)	0,002	0,002	0,005
Sunfat (SO_4)	0,005	0,015	0,03
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0002	0,0006	0,001
Sắt (Fe)	0,0002	0,0005	0,01
Độ axit (qui ra $H_2C_2O_4$)	0,01	0,025	0,05
Độ kiềm (qui ra H_2CO_3)	0,01	0,025	0,05
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,002	0,002	0,005
Photphat (PO_4)	0,0015	không xác định	

Ngoài ra, cần phải thử thành phẩm với axit sunfuric.

Cân 1*g* ± 0,01*g* thành phẩm, bỏ vào bình cầu, thêm 10*ml* H_2SO_4 (*t.k.p.t*, t.l. riêng 1,8) và đun nóng đến khi hơi axit sunfuric bắt đầu bay lên.

Thành phẩm được xem là đạt tiêu chuẩn nếu màu của dung dịch thử, so với màu của 10*ml* axit sunfuric đun nóng đến cùng một nhiệt độ, chỉ có màu hung rất nhạt.

Điều chế

Thành phẩm hạng *t.k.p.t* được điều chế theo phương pháp sau:

Lấy dung dịch nóng (80°) của 100*g* $K_2C_2O_4.H_2O$ trong 225*ml* nước, vừa khuấy vừa thêm từng lượng nhỏ 120–140*g* K_2CO_3 đến phản ứng kiềm yếu đối với phenolphtalein. Lọc dung dịch và cô lọc ở 80° đến khi có váng tinh thể. Để nguội 20°, tách tinh thể ra và rửa với 10–15*ml* nước. Cô nước cái và để kết tinh.

Kết tinh lại các tinh thể, cứ 100*g* muối thì lấy 120*ml* nước. Lọc dung dịch, cô đến khi dung dịch có váng và để nguội. Tách tinh thể ra, rửa nước lạnh như đã nói trên và làm khô ở nhiệt độ phòng.

Lượng thu được 60g (40% qui ra oxalic).

Khi điều chế lượng lớn và sử dụng nước cái, ta có thể nâng hiệu suất lên đến 75%.

KALI PECLORAT

Kalium perchloricun *Potassium perchlorate* *Kalium*
Kalium hyperchloricum *perchlorat*

$KClO_4$ TLPT 138,557

Tính chất

$KClO_4$ là những tinh thể hình thoi trong suốt, t.l. riêng 2,52, nóng chảy ở gần 610°, phân hủy thành KCl và O_2. Dung dịch có phản ứng trung hòa. Khác với $NaClO_4$ $KClO_4$ không tan trong rượu.

Bảng 192 – *Độ tan $KClO_4$ trong nước*

t°C	$KClO_4$ %	t°C	$KClO_4$ %
0	0,7	25	2,2
10	1,1	50	5,1
15	1,4	70	10,9
20,5	1,7	100	18,2

Bảng 193 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $KClO_4$*

$KClO_4$ %	d_4^{15}	$KClO_4$ %	d_4^{15}
0,2	1,0004	1,0	1,0054
0,4	1,0016	1,2	1,0067
0,6	1,0029	1,6	1,0079
0,8	1,0041		1,0092

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo tiêu chuẩn kỹ thuật tạm thời VTT, thành phẩm dùng làm thuốc thử phải chứa ít nhất 99% $KClO_4$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $KClO_4$ có độ tinh khiết thuốc thử (%):

Chất không tan trong nước	0,01
Clorau (Cl)	0,005
Sunfat (SO_4)	0,005
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,005
Canxi (Ca)	0,01
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,004
Sắt (Fe)	0,001

Ngoài ra, còn cần phải thử lượng natri (Na^+) trong thành phẩm, nhúng sợi platin vào dung dịch nước 5% của thành phẩm, đưa vào ngọn lửa không màu của đèn khí, màu không được vàng.

Điều chế

Thành phẩm hạng thuốc thử có thể điều chế theo các phương pháp sau đây:



1. $$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl$$

Bỏ vào chén samôt cỡ 100–150*ml*, 50--80*g* $KClO_3$ (*t.k*) và đun nóng mới đầu nhẹ (chừng 100°), sau tăng nhanh đến nóng chảy. Nếu sủi nhiều bọt quá thì bới đun. Sau 30–35*ph* toàn khối đặc quánh lại và bọc một lớp vỏ, ngay sau khi oxy ngừng bay lên thì thôi đun và để nguội chén. Nghiền cả khối thành bột, đun sôi 150*g* bột đó với 450*ml* để hòa tan và lọc nóng dung dịch. Làm nguội nhanh nước lọc, tách bột tinh thể ra, rửa nước lạnh hai lần trên giấy lọc và thử ion Cl^-. Nếu cần kết tinh lại lần nữa. Sấy thành phẩm trong tủ ở 80°.

Kết quả thu được 25–30*g*.

2. Hòa tan vào 80*ml* nước 100*g* $NaClO_4$ kỹ thuật đã kết tinh lại, lọc và thêm vào nước lọc dung dịch 54*g* KCl (*t.k*) trong 170*ml* nước. Nhờ nhiệt của phản ứng phát ra, nhiệt độ của hỗn hợp tăng lên đến 40°. Để nguội hỗn hợp đến 15–20° tách $KclO_4$ ra. Trong $KClO_4$ còn có 0,7–1% Cl^-. Đổ những tinh thể này vào cốc, rửa gạn nước để loại sạch Cl^- (nước rửa sau khi thêm HNO_3 và $AgNO_3$ phải không đục). Lấy các tinh thể đã rửa, sấy khô ở 80°.

Kết quả thu được 90*g*.

3. Muốn tinh chế, tan hòa tan 60*g* $KClO_4$ kỹ thuật vào 400*ml* nước sôi, lọc nóng, cô nước lọc đến khi có váng tinh thể và để nguội. Tách các tinh thể ra, rửa với một ít nước đá và sấy ở 80°.

Kết quả thu được 45–48*g*.

KALI PEMANGANAT

Kalium permanganicum *Kalium hypermanganicum*	*Potassium permanganate*	*Kalium permanganat*

$KMnO_4$ TLPT 158,03

Tính chất

$KMnO_4$ là những tinh thể hình thoi dễ kết tinh, màu tím đỏ, hầu như đen, có ánh kim. T.l. riêng 2,71. tan trong nước cho màu tím đậm. Dung dịch đặc có màu tím hoặc đỏ pha chàm, dung dịch loãng có màu đỏ. Màu đỏ ấy đậm đến mức chỉ pha loãng đến 1:500.000 vẫn còn thấy được.

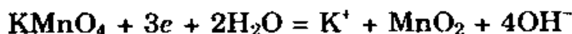
Bảng 194 – *Độ tan $KMnO_4$ trong nước*

t°C	$KMnO_4$ %	t°C	$KMnO_4$ %
0	2,75	35	9,7
10	4,01	40	11,2
15	4,95	45	12,7
20	6,00	50	14,4
15	7,1	55	16,2
30	8,3	65	20,0

Bảng 195 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $KMnO_4$*

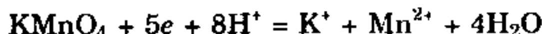
$KMnO_4$ %	D_4^{15}
1	1,0060
2	1,0130
3	1,0200
4	1,0271
5	1,0342
6	1,0414

Nó cũng tan trong alcol metylic, axeton và CH_3COOH. $KMnO_4$ là chất oxy hóa rất mạnh, trong môi trường kiềm yếu và trung tính, nó oxy hóa theo phương trình.



$$KMnO_4 + 3e + 2H_2O = K^+ + MnO_2 + 4OH^-$$

Trong môi trường axit



$$KMnO_4 + 5e + 8H^+ = K^+ + Mn^{2+} + 4H_2O$$

Khi đun nóng, $KMnO_4$ phân hủy giải phóng oxy:



$$4KMnO_4 = 2K_2MnO_3 + 2MnO_2 + 3O_2$$

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4527–48, thành phẩm *t.k.h.h* và *t.k.p.t* phải có ít nhất 99,5% $KMnO_4$. thành phẩm *t.k* ít nhất 99%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép có trong $KMnO_4$ các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước kể cả MnO_4	0,005	0,01	0,03
Clorua và clorat (qui ra Cl)	0,002	0,005	0,01
Sunfat (SO_4)	0,005	0,02	0,04
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,002	0,005	0,01
Asen (As)	0,00002	0,00002	0,00005
Mangan dioxyt (MnO_2)	0,1	0,2	1,0

Tinh chế

($KMnO_4$ được điều chế những lượng lớn trong điều kiện nhà máy).

Thành phẩm hạng *t.k.p.t* có thể điều chế bằng cách hòa tan vào bát sứ 250*g* $KMnO_4$ trong 800*ml* nước nóng (80°). Lọc dung dịch qua phễu lọc đáy thủy tinh xốp, đổ nhanh nước lọc vào bát sứ, làm nguội và khuấy liên tục. Lọc lấy các tinh thể bé qua phễu lọc đáy thủy tinh xốp, rửa với một ít nước và sấy khô ở 80–100°. Phần tinh thể lấy được lúc đầu thường đạt hạng *t.k.p.t*. có thể dùng nước cái để hòa tan những lượng mới $KMnO_4$.

Kết quả thuốc được 600–650*g* (80–87%).

KALI PEIODAT

Kalium perjodicum *Potassium periodate* *Kalium perjodat*

KIO_4 TLPT 230,01

Tính chất

KIO_4 là bột tinh thể màu trắng, t.l. riêng 3,62. T chảy 582°. Tan trong nước, không tan trong rượu. Là chất oxy hóa mạnh, nó có thể oxy hóa, chẳng hạn, Mn^{2+} thành MnO_4^-.

Bảng 196 – *Độ tan KIO_4 trong nước*

t°C	KIO_4 %	t°C	KIO_4 %
0,2	0,169	50	1,44
5,4	0,21	75	3,59
15	0,334	97	6,83
25	0,510		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT BHC N.° 3305-54, thành phẩm *t.k.p.t* phải có ít nhất 98% KIO_4, thành phẩm *t.k*, ít nhất 97%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong KIO_4 các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,01	0,04
Kali iodat (KIO_3)	1,5	1,5
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,003	0,005
Sắt (Fe)	0,003	0,005
Iodua (I)	0,005	0,01
Sunfat (SO_4)	0,05	0,2
Mangan (Mn)	0,000	0,00

Ngoài ra, còn cần phải rửa thành phẩm:

1. *Tính kiềm.* Hòa tan 0,02*g* thành phẩm vào 10–15*ml* nước, thêm hai giọt phenolphtalein, dung dịch phải không có màu đỏ thẫm.

2. *Tính axit.* Hòa tan 0,02*g* thành phẩm vào 10–15*ml* nước, thêm hai giọt dung dịch metyl dacam 0,2%, dung dịch phải không có màu đỏ.

Điều chế

1. $KIO_3 + K_2S_2O_8 + 2KOH = KIO_4 + 2K_2SO_4 + H_2O$

thành phẩm hạng *t.k.p.t* điều chế theo phương pháp sau:

Hòa tan khi nóng 65*g* KIO_3 trong 200*ml* dung dịch KOH, t.l. riêng 1,3. đun sôi dung dịch, vừa khuấy vừa cho thêm từng lượng nhỏ 100*g* $K_2S_2O_8$. đun sôi hỗn hợp thêm 5–10*ph*, để nguội đến nhiệt độ phòng. Đổ dung dịch khỏi tinh thể K_2SO_4 (KIO_4 ở trong dung dịch kiềm), rửa các tinh thể này với một ít nước và đổ nước rửa vào dung dịch chính.

Thêm axit sunfuric để trung hòa phản ứng đến trung hòa đối với metyl da cam. Dùng nước đá rửa KIO_4 đã lắng xuống cho đến khi thêm vài giọt nước rửa vào các dung dịch $BaCl_2$ và $AgNO_3$ axit hóa bằng HNO_3 thì dung dịch chỉ hơi vẩn đục.

Sấy kho tinh thể trong bát sứ ở 100–105°.

Lượng thu được 55–60*g* (80–85% tính theo KIO_3). Thành phẩm có ít nhất 99,7% KIO_4.

Muốn điều chế thành phẩm dùng để pha các dung dịch chuẩn độ, thì hòa tan KIO_4 tinh khiết vào nước nóng và làm lạnh nhanh dung dịch đồng thời dùng đũa khuấy đều. Tách các tinh thể ra và sấy khô ở 100–105°.

2. $2KClO_3 + I_2 + Cl_2 + 4KOH = 2\ KIO_4 + 4KCl + 2H_2O$

Thành phẩm *t.k.p.t* có thể điều chế theo phương pháp khác:

Hòa tan 250*g* $KClO_3$ kỹ thuật vào 2,5*l* nước, lọc, thêm 300*g* tinh thể iot đã thăng hoa, sục qua hỗn hợp vài bọt clo và đun cách thủy trong 5–10*ph*. Sau khi thêm 2,15*kg* dung dịch 33% KOH tinh khiết, vừa đun nóng vừa sục khí clo qua hỗn hợp đến khi dung dịch hoàn toàn bão hòa. Để nguội, tách sản phẩm đã lắng xuống và kết tinh lại.

Kết quả thu được 390*g* (72% tính ra iot).

Làm bay hơi nước cái sẽ được thành phẩm có lẫn KIO_3.

KALI PESUNFAT

Kalium persulfuricum *Potassium persulfate* *Kalium persulfat*

$K_2S_2O_8$ TLPT 270,33

Tính chất

$K_2S_2O_8$ là những tinh thể tam tà hình lăng trụ, bé,. Khi kết tinh chậm, cho những tinh thể hình phiến lớn, t.l. riêng 2,48. khi đun nóng dưới 00°, nó bắt đầu giải phóng O_2. Khi tác dụng với muối của một số kim loại nặng, dung dịch $K_2S_2O_8$ phân hủy thành H_2SO_4, K_2SO_4 và O_2, còn các ion kim loại (ví dụ Mn^{2+}, N^{2+}, Co^{2+}) có khả năng cho các hợp chất ở mức oxy hóa cao, trong môi trường kiềm tạo thành các kết tủa đen của hydroxit.

Bảng 197 – *Độ tan của $K_2S_2O_8$ trong nước*

t°C	$K_2S_2O_8$ %	t°C	$K_2S_2O_8$ %
0	1,62	30	7,19
10	2,60	40	9,89
20	4,49		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4146–48, thành phẩm *t.k.p.t* phải có ít nhất 99,5% $K_2S_2O_8$ thành phẩm *t.k,* ít nhất 98%.

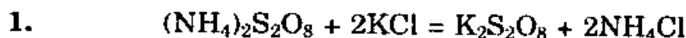
Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $K_2S_2O_8$ các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,005	0,01
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Cu)	0,002	0,005
Sắt (Fe)	0,0005	0,001
Mangan (Mn)	0,0004	0,0006
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,005	0,02

Chú ý: thành phẩm *t.k.p.t* mang nhãn hiệu "*không có nitơ*" chứa không quá 0,002% nitơ.

Điều chế

Các phương pháp sau đây cho phép điều chế thành phẩm hạng *t.k*.



1. $(NH_4)_2S_2O_8 + 2KCl = K_2S_2O_8 + 2NH_4Cl$

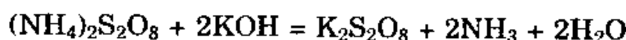
Hòa tan 600*g* $(NH_4)_2S_2O_8$ (*t.k*) trong 1*l* nước cất ấm (40°), lọc vào lọ cợ 5*l* và thêm 60*ml* dung dịch KOH 50%.

Hòa tan riêng 750*g* KCl kỹ thuật vào 2*l* nước, thêm 20*ml* dung dịch KOH 50%, đun sôi, vừa khuấy vừa lọc vào lọ đựng dung dịch kiềm $(NH_4)_2S_2O_8$. sau một ngày, rửa gạn tinh thể với nước lạnh, tách tinh thể ra và rửa nước lạnh đến sạch hết Cl^-.

Muốn đuổi hoàn toàn tạp chất Cl^- hòa tan sản phẩm thô (700*g*) vào 3,5*l* nước nóng (60–65°), lọc vào bát sứ và làm lạnh.

Kết quả thu được 300*g* (42%).

2. Lấy dung dịch chứa 100*g* $(NH_4)_2S_2O_8$ 95–98% trong 200*ml* nước, thêm 70*ml* dung dịch KOH (*t.k.h.h*) 50% (như vậy là đã lấy dư 5–6%) và đun nóng hỗn hợp trong tủ hút 30–40*ph* ở 50° để loại sạch amoniac:



$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2KOH = K_2S_2O_8 + 2NH_3 + 2H_2O$$

Để nguội dung dịch, lọc lấy những tinh thể $K_2S_2O_8$, rửa nước lạnh và sấy khô ở 50°.

Kết quả thuốc được gần 90*g* (75%).

KALI PYROANTIMONAT

Kalium stibicum	*Potassium pyroantimonate*	*Kalium pyroantimoniatsaures*

$K_2H_2Sb_2O_7 .4H_2O$ TLPT 507,80

Tính chất

$K_2H_2Sb_2O_7 .4H_2O$–bột trắng, tương đối ít tan trong nước, (0,4% trong nước lạnh, 1,1% trong nước nóng).

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4458–48, cần phải thử thành phẩm:

1. *Phản ứng của dung dịch.* Cân 1,5 ± 0,01*g* thành phẩm, hòa tan trong 150*ml* nước đun sôi. Để nguội dung dịch, sau 15*ph*, lọc. Lấy 100*ml* nước lọc, thêm 1 giọt dung dịch rượu của phenolphtalein 0,1% và bỏ vào một mảnh giấy quỳ màu xanh. Trường hợp dung dịch có phản ứng kiềm đối với phenolphtalein, cho thêm dung dịch HCl 0,01*N* đến khi mất màu đỏ.

Trường hợp dung dịch có phản ứng axit đối với quỳ, cho thêm dung dịch KOH 0,01*N* đến khi xanh giấy quỳ. Lượng axit hay kiềm phải không quá 5*ml*.

2. Lấy phần nước lọc còn lại ở trên, thử xem thành phẩm có bảo đảm có thể dùng được để làm thuốc thử ion Na^+.

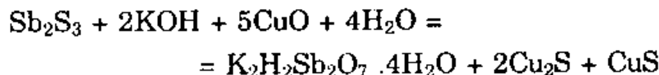
a) Lấy 1*ml* dung dịch có 0,3*mg* Na^+, thêm 3*ml* dung dịch của lần thử thứ nhất (1) và lắc mạnh. Sau 15*ph* phải có kết tủa tinh thể lắng xuống.

b) Lấy 20*ml* dung dịch của lần thứ nhất, thêm dung dịch 1*g* KCl trong 10*ml* nước. Sau 15*ph* dung dịch phải không có kết tủa.

c) Lấy 20*ml* nước lọc còn lại ở lần thứ nhất, thêm từ hai đến ba giọt dung dịch Nh_4OH 10% và dung dịch 1*g* NH_4Cl trong 10*ml* nước. Sau 15*ph*, dung dịch phải không có kết tủa.

Điều chế

Thành phẩm dùng làm thuốc thử có thể điều chế theo phương pháp sau:



$$Sb_2S_3 + 2KOH + 5CuO + 4H_2O = K_2H_2Sb_2O_7 . 4H_2O + 2Cu_2S + CuS$$

Lấy vào cốc sứ cỡ 300*ml*, 40*ml* dung dịch KOH 50%, (*t.k*), vừa khuấy vừa thêm dần 12*g* bột Sb_2S_3 98–99% (xem cách điều chế). Sau 20–30*ph*, khuấy, cho thêm 60*ml* nước, đun nóng và bỏ vào từng lượng nhỏ 14,2*g* bột mịn CuO (*t.k.p.t*) và 120*ml* nước.

Đun nóng hỗn hợp trong 1,5–2 giờ ở 80–100° để nguội, đổ dung dịch ra và tách nhanh kết tủa sunfua của đồng. *Khi làm các quá trình trên cần đeo kính và găng tay cao su để tránh kiềm bám vào mắt vào tay.*

Vừa khuấy mạnh vừa thêm vào dung dịch trong suốt một thể tích rượu bằng ấy, một kết tủa nhày và nặng sẽ lắng xuống. Một ngày sau đó dung dịch ra, sấy khô kết tủa ở 30–40° rồi đun cách thủy trong 5*ph*, dùng thìa với những cục kết tủa ra. Sấy khô kết tủa trong 2–3 giờ ở 30–40°, nghiền nhỏ kết tủa, đổ vào cốc và đổ thêm rượu (65*ml* rượu 50% trên 100*g* kết tủa) trộn, tách kết tủa ra lặp lại một lần nữa quá trình chế hóa với rượu. Cuối cùng tách kết tủa ra, sấy khô ở 30–40° và bỏ vào lọ nút nhám.

Kết quả thu được 17–18*g* (94–97% theo Sb_2S_3).

KALI PYROSUNFAT

(Kali disunfat)

Kalium pyrosulfuricum *Potassium pyrosulfate* *Kalium pyrosulfat*

$K_2S_2O_7$ TLPT 254,332

Tính chất

$K_2S_2O_7$ là khối tinh thể màu trắng, hút ẩm. T.l. riêng 2,28. dễ tan trong nước tạo thành $2KHSO_4$. T chảy trên 440°. Ở 370–420° muối bắt đầu mất một phần SO_3 biến thành K_2SO_4.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 7172–54, thành phẩm *t.k.p.t* phải có ít nhất 97% $K_2S_2O_7$, thành phẩm *t.k* ít nhất 95%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $K_2S_2O_7$ các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước và axit silic	0,002	0,005
Clorua (Cl)	0,0005	0,001
Canxi, magiê và chất kết tủa bằng amoniac (CaO, $Mg_2P_2O_7$, R_2O_3)	0,01	0,02
Photphat (PO_4)	0,0005	0,001
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0002	0,0005
Sắt (Fe)	0,0002	0,0005

Điều chế



$$2KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O$$

lấy vào bát sứ cỡ 500*ml*, 500*g* $KHSO_4$, đun nóng trong lò điện đến 250°. Muối đó phân hủy sủi bọt và giải phóng các bọt hơi nước. Sau nửa giờ, tăng nhiệt độ lên đến 320–340°. Khi không có bọt bay lên và xuất hiện hơi trắng SO_3 thì thôi đun. Đổ khối nóng chảy vào cối sứ, để nguội 50–60°, đập vỡ khối nóng ra thành mảnh và bỏ nhanh vào lọ có nút trắng parafin.

Kết quả thu được 450*g* (96%).

KALI PYROSUNFIT

(Kali disunfit)

Kalium bisulfurosum *Potassium bisulphite* *Kaliumbisulfit*

$K_2S_2O_5$ TLPT 222,332

Tính chất

$K_2S_2O_5$ làm;à những tinh thể đơn tà, hình phiến, màu trắng, t.l. riêng 2, 3, tan trong nước và rượu loãng, không tan trong ête. $K_2S_2O_5$ bền ngoài không khí khô. Khi nung đỏ nó phân hủy theo phản ứng:



$$2K_2S_2O_5 = 2K_2SO_4 + SO_2 + S$$

Bảng 198 – *Độ tan $K_2S_2O_5$ trong nước*

t°C	$K_2S_2O_5$ %	t°C	$K_2S_2O_5$ %
2	22,8	40	39,0
10	26,5	60	46,0
20	30,8	80	51,9
25	32,8	90	54,4
30	34,8		

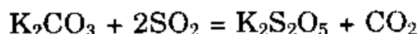
Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 5713–51, thành phẩm *t.k.p.t* và *t.k* phải có ít nhất 95% $K_2S_2O_5$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép có trong $K_2S_2O_5$ các dạng (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,02
Clorua (Cl)	0,01	0,02
Sắt (Fe)	0,001	0,005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001	0,003
Asen (As)	0,00002	0,0001

Điều chế



$$K_2CO_3 + 2SO_2 = K_2S_2O_5 + CO_2$$

Thành phẩm *t.k* có thể điều chế theo phương pháp sau:

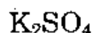
Đổ vào cốc sứ, để trong tủ hút, dung dịch nóng (90–100°) và đã lọc chứa 100*g* K_2CO_3 (*t.k*) trong 55*ml* nước. Lấy một ống một đầu loe rộng (ví dụ ống nối của ống sinh hàn Libic), nhúng đến gần đáy cốc, sục khí CO_2 qua ống với tốc độ như thế nào để kịp hấp thụ khí. Ngay trong quá trình thực hiện phản ứng, một phần tinh thể đã tách ra. Khi dung dịch có màu lục vàng, thì ngừng sục khí SO_2 và để nguội hỗn hợp đến 25–22° (không thấp hơn).

Tách tinh thể đã lắng xuống, lúc đầu rửa với một ít nước bão hòa SO_2, sau rửa với rượu. Sau khi sấy trong luồng không khí ở 20–25° sẽ được 70–75*g* $K_2S_2O_5$.

Có thể dùng nước cái để thay nước khi làm với lượng chất mới.

KALI SUNFAT

Kalium sulfuricum *Potassium* *Kalium sulfat*



K_2SO_4 TLPT 174,266

Tính chất

K_2SO_4 là những tinh thể hình thoi, rắn, màu trắng. T.l. riêng 2,67, bền ngoài không khí. Tan trong nước, không tan trong rượu. T chảy 1067°.

Bảng 199 – *Độ tan K_2SO_4 trong nước*

t°C	K_2SO_4 %	t°C	K_2SO_4 %	t°C	K_2SO_4 %
0	6,87	40	13,1	90	18,6
10	8,47	50	14,2	100	19,4
20	10,03	60	15,4	120	20,9
25	10,76	70	16,6	143	22,4
30	11,49	80	17,6	170	24,7

Bảng 200 – *Tỷ trọng các dung dịch nước K_2SO_4*

K_2SO_4 %	D_4^{20}	K_2SO_4 %	D_4^{20}
1	1,0063	6	1,0477
2	1,0145	7	1,0561
3	1,0227	8	1,0646
4	1,0310	9	1,0731
5	1,0393	10	1,0817

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Lượng tạp chất tối đa cho phép có trong K_2SO_4 các hạng (Theo TCQG 4145–48) (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01	0,02
Muối amon (NH_4)	0,001	0,002	0,004
Nitrat (NO_3)	0,001	0,002	0,004
Clorua (Cl)	0,0005	0,001	0,002
Canxi, magiê và chất không kết tủa bởi amoniac	0,01	0,02	0,05
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001	0,001	0,002
Sắt (Fe)	0,0002	0,0005	0,001
Asen (As)	0,0001	0,0002	0,0004

Ngoài ra, còn cần phải thử thành phẩm như sau:

1. *Natri.* Cân 2 ± 0,01*g* thành phẩm đã nghiền nhỏ, hòa tan trong 20*ml* nước. Lấy sợi dây platin một đầu uốn thành vòng nhỏ, tẩm dung dịch đưa vào ngọn lửa không màu. Màu vàng thấy được của ngọn lửa phải nhạt hơn màu khi thử với dung dịch chứa 3*mg* Na^+ trong 20*ml* nước.

2. *Phản ứng của dung dịch nước.* Cân 1 ± 0,01*g* thành phẩm nghiền nhỏ, hòa tan trong 20*ml* nước vừa mới đun sôi để nguội. Cho thêm vào dung dịch đó một giọt dung dịch metyl da cam 0,1%. Màu của dung dịch vẫn vàng, khi cho thêm một giọt axit 0,1*N* dung dịch có màu hồng.

Điều chế

Thành phẩm hạng *t.k.p.t* điều chế như sau:

Đổ vào 120*ml* nước 100*g* H_2SO_4 (*t.k,* t.l. riêng 1,84) và thêm dần 110–120*g* dung dịch KOH 50% đến phản ứng kiềm đối với quỳ và đem cho bay hơi. Lấy thìa múc các tinh thể lắng xuống trong khi cô rồi tách các tinh thể đó ra và sấy khô ở 80–100°.

Kết quả thu được là 65*g* (80% theo KOH).

KALI THIOCACBONAT

Kalium thiocarbonicum	*Potassium thiocarbanate*	*Kalium thiocarbonat*


K_2CS_3 TLPT 186,409

Tính chất

K_2CS_3 là một khối hút ẩm, màu hung đỏ, rất dễ tan trong nước và khó tan trong rượu.

Bảng 201 – *Tỷ trọng dung dịch nước K_2CS_3*

K_2CS_3 %	d_4^{15}	K_2CS_3 %	d_4^{15}	K_2CS_3 %	d_4^{15}
5,2	1,036	29,8	1,219	54,9	1,438
9,6	1,067	35,0	1,262	59,4	1,483
15,0	1,108	40,7	1,308	65,1	1,546
19,6	1,143	44,8	1,345	68,0	1,580
24,4	1,180	50,4	1,397		

Điều chế



$$K_2S + CS_2 = K_2CS_3$$

Lắc phễu chiết đựng dung dịch bão hòa kali sunfua (K_2S) và dư cacbon disunfua (CS_2) thỉnh thoảng khẽ mở nút để cho hơi CS_2 thoát ra. Sau khi Cs_2 không tan nữa, tách lượng CS_2 dư và bay hơi dung dịch trong chân không ở 30°.

KALI THIOXYANAT

Kalium rhodanatum

Kaliun sulfocyanatum

Potassium rhodanide

Potassium thiocyanate

Kalium rhodanid

Kalium sulfocyanat

Kalium thiocyanat

KCNS TLPT 97,185

Tính chất

KCNS là tinh thể đơn tà không màu, t.l. riêng 1886, cháy rữa ngoài không khí ẩm. Dễ tan trong nước. Khi tan thu nhiều nhiệt (khi hòa tan 150*g* KCNS trong 100*ml* nước, dung dịch giảm nhiệt độ từ 10,8 xuống tới 23,7°) và dễ tan trong rượu. Khi kết tinh dung dịch kali thioxyanat ở nhiệt độ thấp sẽ được hydrat tinh thể KCNS 0,5 H_2O, bền trong khoảng nhiệt độ giữ –29,5° và +6,8°. T chảy của KCNS 176,8°. Ở 430° nó có màu chàm, để nguội lại mất màu.

Bảng 202 – *Độ tan KCNS trong nước*

t°C	KCNS %
–31,2	50,25
0	63,9
+20	68,5
25	70,9

Bảng 203 – *Tỷ trong các dung dịch nước của KCNS*

KCNS %	d_4^{18}	KCNS %	d_4^{18}	KCNS %	d_4^{18}
1	1,0035	14	1,0708	40	1,2200
2	1,0085	16	1,0817	45	1,2517
4	1,0186	18	1,0927	50	1,2849
6	1,0288	22	1,1152	55	1,3195
8	1,0391	26	1,1382	60	1,3554
10	1,0495	30	1,1618	65	1,3925
12	1,0601	35	1,1899		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4139–48, thành phẩm *t.k.h.h* và *t.k.p.t* phải có ít nhất 99% KCNS.

Lượng tạp chất tối đa cho phép có trong KCNS các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,003	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,005	0,01	0,02
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01	0,02
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0002	0,0005	0,001
Sắt (Fe)	0,00005	0,0001	0,0002
Muối amoni (NH_4)	0,001	0,002	0,005

Điều chế

Thành phẩm hạng *t.k.p.t* điều chế theo phương pháp sau:

Lấy dung dịch nóng (70°) chứa 500*g* NH_4CNS (*t.k.p.t*) trong 250*ml* nước, vừa khuấy vừa thêm *(trong tủ hút)* dung dịch 368*g* KOH (*t.k*) trong 400*ml* nước. Đun nóng hỗn hợp ở 80–85° đến khi loại sạch hẳn khí NH_3 (dung dịch khi đun nóng với KOH phải không được giải phóng NH_3, ngửi biết được).

Lọc dung dịch qua hai tờ giấy lọc gấp, cô nước lọc đến khi có váng tinh thể và để nguội. Tách các tinh thể ra, sấy khô ở 30–40°.

Kết quả thu được 400–440 (62–70%). Nếu cô và kết tinh nước cái sẽ còn được thêm 100–140 muối nữa.

Nến nguyên liệu ban đầu là NH_4CNS có nhiều tạp chất sunfat thì phải dùng phương pháp hơi khác.

Lấy dung dịch 175*g* NH_4CNS trong 50*ml* nước, đun nóng tới 80° thêm $Ba(OH)_2$ đến kết tủa hoàn toàn SO_4^{2-} để yên và lọc. Thêm vào nước lọc đã đun nóng 80° từng lượng nhỏ K_2CO_3 (*t.k*) đến khi dung dịch có phản ứng kiềm đối với phenolphtalein. Đun sôi trong 10–12 giờ đến khi loại sạch NH_3, thêm 2*g* than hoạt tính và cô đến khi dung dịch có t.l. riêng 1,45 ở 110°. Lọc, để nguội, tách những tinh thể ra và sấy khô ở 30–40°.

Kết quả thu được 100*g* (47%). Cô nước cái, hiệu suất sẽ nâng cao hơn nhiều.

KALI XYANUA

Kalium cyanatum *Potassium cyanide* *Kalium cyanid*

KCN TLPT 65,119

Tính chất

KCN là bột tinh thể, không màu, có t.l. riêng 1,52, dễ tan trong nước. Khi để nguội dần nóng chảy sẽ được tinh thể lập phương, từ dung dịch sẽ kết tinh những tinh thể bát diện. Ở trạng thái khô nó không có mùi nhưng khi hút ẩm của không khí bắt đầi có mùi của axit xyanhydric (mùi cay của hạnh nhân). Vì KCN bị axit cacbonic và hơi ẩm của không khí phân hủy.

Hết sức độc!

Bảng 204–*Độ tan KCN trong nước*

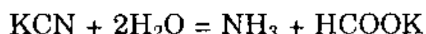
t°C	KCN %
0	38,6
15	41,7
50	45,4
103	53,0

Bảng 205 – *Tỷ trọng các dung dịch nước của KCN*

KCN %	d_4^{15}	KCN %	d_4^{15}
1	1,0041	10	1,0506
2	1,0092	12	1,0612
4	1,0194	14	1,0718
6	1,0297	16	1,0825
8	1,0401	18	1,0931

Ở 635°, KCN nóng chảy thành chất lỏng linh động như nước, đun nóng nữa nó bốc hơi một phần. Khi nấu chảy ngoài không khí hoặc khi cho thêm oxyt kim loại dễ bị khử nó sẽ hấp thụ oxy biến thành KCNO.

Dễ tan trong rượu nóng, ít tan trong rượu tuyệt đối (0,88%) và rượu metylic (4,91%). Dung dịch nước có phản ứng kiềm (dung dịch 1*N* có PpH 9,8, 0,1*N* có phenolphtalein 9,2) và khi để lâu nó phân hủy (khi đun sôi phân hủy nhanh hơn) giải phóng NH_3 biến thành kali fomiat:



$$KCN + 2H_2O = NH_3 + HCOOK$$

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT 3961–53, thành phẩm *t.k.p.t* phải có ít nhất 98% KCN, thành phẩm *t.k* ít nhất 96%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép có trong KCN các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Clorua (Cl)	0,02	0,1
Sunfat (SO_4)	0,01	0,01
Sunfua (S)	0,0005	0,002
Thioxyanua (CNS)	0,005	0,01
Feroxyanua [$Fe(CN)_6$]	không có	không có
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0002	0,0004
Natri (Na)	0,01	0,3

Điều chế

KCN là chất độc bậc nhất. Cần phải làm trong tủ hút tốt và tránh để rơi dung dịch vào da hay quần áo.

Thành phẩm dùng làm thuốc thử có thể điều chế theo phương pháp sau:

Lấy dung dịch 100*g* KCN kỹ thuật (58–75%) trong 200*ml* nước, cho thêm nước hồ lỏng điều chế bằng cách tôi 11,5*g* CaO tinh khiết, để loại sạch K_2CO_3. Khuấy kỹ, để yên trong một giờ và lọc, phải lọc như thế nào để nước lọc hoàn toàn trong suốt, cho thêm vài mililit nước dihydro sunfua để kết tủa kim loại nặng và lọc. Đổ nước lọc vào bình cầu dài cổ bằng thủy tinh pirex và cất trong chân không 25*mmHg*, ở 40–65°.

Khi chất trong bình cầu biến thành khối nhão tinh thể, để nguội, tách KCN tinh khiết ra, và sấy khô vài ngày trong bình phòng ẩm đựng CaO hay H_2SO_4.

Kết quả thuốc được 25*g* (từ KCN 58%) hay 40*g* (từ KCN 75%).

Tận dụng nước cái, ta có thể nâng hiệu suất lên đến 80%.

KẼM

Zincum *Zinc* *Zink*

Zn TLPT 65,38

Tính chất

Zn là kim loại óng ánh, màu trắng hơi xanh lam (các tinh thể thuộc hệ lục phương), t.l. riêng 6,88–7,19 (phụ thuộc vào cách chế hóa). T chảy 419,44°. T sôi 907°. Không bị biến đổi ở ngoài không khí khô, bị phủ một lớp màng $Zn(OH)_2$ ở ngoài không khí ẩm, hoặc có nhiều CO_2 thì tạo thành khí cacbonat bazơ. Lớp màng mỏng màu xám tạo thành sẽ bảo vệ kim loại khỏi oxy tiếp tục.

Dễ tan trong axit và trong dung dịch KOH nóng, đặc biệt là có mặt bột sắt.

Bụi kẽm thường có chứa 80–90% Zn, 5–15% ZnO, chứa những lượng thay đổi Cd, Pb và Fe, đôi khi chứa những lượng nhỏ As, Sb, Cu, SiO_2 luôn luôn có gần 0,4% kẽm nitrua Zn_3N_2.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 989–41 thì kẽm kim loại không lẫn asen phải là những hạt, mỗi hạt nặng không quá 2*g* phải kiểm tra bảo đảm trong thành phẩm không có asen và kiểm tra khả năng xác định của nó.

- Lượng tạp chất tối đa cho phép trong Zn (%):

Tạp chất	
Photpho	0,0005
Lưu huỳnh	0,01
Chất bị $KMnO_4$ oxy hóa (qui ra sắt)	0,006
Chất không bị tan trong axit sunfuric	0,04

Điều chế

1. Muốn điều chế kẽm không lẫn asen, người ta cho từ từ *(ở trong tủ hút)* 360*g*. Kẽm kim loại vào dung dịch chứa 290*ml* H_2SO_4 (t.l. riêng 1,84) trong 3050*ml*) nước. Ngay trong quá trình hòa tan, một phần lớn As đã bị đuổi khỏi dưới dạng AsH_3 (*độc!*). Đun nóng đến 70° và sau khi hydro không thoát ra nữa, người ta rót dung dịch rồi pha loãng với 1200*ml* nước.

Thêm 4*g* Na_2CO_3 và 50*ml* dung dịch đã kết tủa $ZnCO_3$; rửa kết tủa ba lần với nước (mỗi lần 300*ml*).

Hòa tan 7,5*g* $FeSO_4.7H_2O$ trong 50*ml* nước, axit hóa dung dịch bằng 1*ml* H_2SO_4 (*t.k.h.h*), rồi vừa đun nóng vừa thêm từng giọt 1*ml* H_2O_2 30% đến khi chuyển hoàn toàn Fe^{2+} thành Fe^{3+} (mẫu dung dịch thử không được cho kết tủa màu chàm với $K_3Fe(CN)_6$).

Rót dung dịch vừa điều chế cho vào dung dịch $ZnSO_4$ trên, khuấy đều, thêm $ZnCO_3$ ướt vào, vừa khuấy mạnh vừa đun nóng đến 30–40°. Để lắng dung dịch, lúc đó kết tủa $Fe(OH)_3$ rơi xuống sẽ hấp phụ các tạp chất A, P và Sb có trong dung dịch. Lọc dung dịch rồi đem điện phân.

Catốt là một tấm nhôm hoặc kẽm (*t.k.h.h*) mỗi mặt có diện tích 75cm^2. Cách catốt 2–3*cm* có hai anốt–đó là hai tấm kẽm kỹ

thuật có cùng kích thước, đặt trong những cái bao bằng vải gai. Tiến hành điện phân khi khuấy đều chất điện giải. Điện của dòng điện là 6*V* và nhiệt độ là 35–37°. Mật độ dòng điện la,03–0,04A/cm^2. có thể điện phân ở nhiệt độ phòng, nhưng muốn điều chế được kết tủa ở catôt, thì cần phải xác định sự phụ thuộc mật độ dòng điện vào nhiệt độ khi sử dụng những dữ kiện sau đây:

t°C	10	20	30	37	43
Mật độ dòng điện, A/cm^2	0,01	0,015	0,02	0,03	0,04

Độ axit của môi trường có tầm quan trọng rất lớn: chất điện giải phải có màu chàm nhạt trên giấy congo.

Trong 1 giờ có thể kết tủa được 8*g*. Hiệu suất dòng là 75–85%. Sau khi đã kết tủa được 200*g* Zn cần phải điều chế hóa chất điện giải với $Fe_2(SO_4)_3$ và $ZnCO_3$ như đã mô tả ở trên.

2. Muốn điều chế kẽm hạt, người ta rót kẽm nóng chảy thành từng dòng nhỏ vào nước lạnh (*đeo kính bảo vệ! Đeo găng tay!*).

kẽm tinh khiết tan rất chậm trong các axit. Để đảm bảo đủ tốt tốc độ hòa tan đối với mục đích phân tích, cần phải nhiệt luyện kẽm. Muốn vậy, cho từng lớp mỏng kẽm hạt vào lò nung đã đốt nóng đến 400°. Giữ ở nhiệt độ đó 3–4 giờ rồi làm lạnh từ từ. Kẽm sẽ hơi lờ mờ đục, nhưng có khả năng phản ứng nhanh.

3. Muốn điều chế kẽm bột, người ta rót kẽm nóng chảy vào một cốc sắt đã đốt nóng đến 200° và sau khi vừa đông đặc người ta dùng chày giã thật mạnh (cần đeo găng tay dày để khỏi bị sây sát da tay).

Thử bụi kẽm

Nitơ (N). Hòa tan 20*g* thành phẩm vào một hỗn hợp gồm 20*ml* H_2SO_4 (t.l. riêng 1,84) và 200*ml* nước. Đôi khi thành phẩm rất khó tan; lúc đó cần phải thêm một giọt dung dịch platin clorua không chứa HNO_3 vào thành phẩm. Thêm 100*ml* dung dịch NaOH 30% không chứa nitơ vào dung dịch, đem cất khoảng gần 75*ml* chất lỏng, thu chất ngưng ở bình hứng đã chứa 10*ml*

nước và 2–3*ml* HCl 0,2*N*. Chuẩn độ hỗn hợp trong bình hứng bằng KOH 0,2*N* dùng metyl da cam làm chất chỉ thị. Dễ trung hòa hết amoniac không được dùng quá 0,3*ml* HCl 0,2*N*.

KẼM–AMONI CLORUA

Zincum chloratum ammoniatum	*Zine ammonrum chloride*	*Zinkammonium chlorid*

$ZnCl_2.3NH_4Cl$ TLPT 296,79

Tính chất

$ZnCl_2$. $3NH_4Cl$ là những tinh thể lớn, hình thoi bề ngoài không khí, thăng hoa ở 340°.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTTU–484–51, thành phẩm hạng *t.k.p.t* và *tinh khiết* phải chứa 45,5–46% $ZnCl_2$ và 53,5–54% NH_2Cl.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $ZnCl_2.3NH_4Cl$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Sunfat (SO_4)	0,01	0,03
Sắt (Fe)	0,001	0,002
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Cu)	0,001	0,002
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	0,05	0,2

Điều chế

Trộn lẫn các dung dịch đặc chứa 136*g* $ZnCl_2$ và 160,5*g* NH_4Cl, làm bay hơi dung dịch cho đến khi bão hòa rồi làm lạnh. Lọc hút các tinh thể vừa rơi xuống rồi làm khô ngoài không khí.

KẼM AXETAT

Zincum aceticum	*Zinx acetate*	*Zinkacetat*

$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ TLPT 219,50

Tinh chế

$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ là những vảy hoặc những tinh thể hình thoi nhỏ óng ánh sáu mặt, t.l. riêng 1,73. tan trong nước (28,5% ở 20°). Mất nước ở 100° biến thành $Zn(CH_3COO)_2$ có t.l. riêng 1,840. nóng chảy ở gần 244°, ở nhiệt độ cao hơn thì phân hủy, cho thoát ra axeton. Dưới áp suất thấp (150*mmHg)* ở 200° kẽm axetat bị thăng hoa không bị phân hủy.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 5823–51, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99% $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ thành phẩm hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất 97%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,003	0,005
Chất không bị $(NH_4)_2S$ kết tủa	0,1	0,2
Clorua (Cl)	0,001	0,002
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01
Sắt (Fe)	0,0005	0,001
Asen (As)	0,00005	0,00005

Ngoài ra, phải tiến hành kiểm tra để biết là không có chì, bitmut và đồng ở trong thành phẩm. Muốn vậy, nhúng ướt 5 ± 0,01*g* thành phẩm bằng 1*ml* axit axetic 30%, hòa tan trong 15*ml* nước rồi thêm 15*ml* amoniac 25%. Trên nền trắng, dưới ánh sáng truyền qua, dung dịch không được có màu lam, còn trên nền đen dung dịch không được có màu trắng đục. Để so sánh, người ta lấy dung dịch chứa 5*g* thành phẩm trong 30*ml* nước và 1*ml* axit axetic 39%.

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta áp dụng phương pháp sau đây:

Thêm 50*g* ZnO (*kỹ thuật*) vào 300*ml* axit axetic 20% đã đun nóng đến 75–80°. Lọc dung dịch để tách ZnO không tan, thêm 8–10*ml* H_2O_2 3%, đun nóng đến sôi rồi rót từng giọt $Ba(CH_3COO)_2$ 2% vào chén đến khi trong dung dịch còn lại một lượng SO_4^{2-} không đáng kể. Lọc, kiểm tra xem SO_4^{2-} đã kết tủa hoàn toàn chưa (không có vẩn đục khi thêm $Ba(CH_3COO)_2$) rồi thêm 5*g* $ZnCO_3$ vừa mới kết tủa vào. Đun sôi hỗn hợp 5*ph*, sau đó đun nóng 40–50*ph* trên nồi cách thủy rồi lọc. Thêm CH_3COOH vào dung dịch đến khi hơi có mùi, rồi làm lạnh. Lọc hút các tinh thể, còn nước cái cho bay hơi đến khi tạo thành váng rồi để kết tinh. Sấy khô muối ở nhiệt độ phòng.

KẼM CACBONAT

Zincum carbonicum *Zinc carbonate* *Zink carbonat*

A. Kẽm cacbonat thường

$ZnCO_3$ TLPT 125,39

Tính chất

$ZnCO_3$ là chất bột vô định hình, hầu như không tan trong nước (TT = 6.10^{-11} ở 25°), chuyển một phần khi rửa bằng nước và chuyển hoàn toàn khi đun sôi với nước thành muối bazơ.

Điều chế

Vừa khuấy vừa rót 300*ml* dung dịch $KHCO_3$ bão hòa, đã làm lạnh và đã cho CO_2 sục qua một thời gian lâu vào 700*ml* dung dịch $ZnSO_4$ 0,1*N* đã làm lạnh đến 3°.

Để lắng hỗn hợp từ ba đến bốn ngày ở chỗ lạnh (dưới 10°) và từ hai đến ba ngày ở nhiệt độ phòng cho đến khi kết tủa xốp lúc ban đầu biến thành bột tinh thể. Rửa gạn kết tủa bằng nước ướp đá để đuổi SO_4^{2-} rồi sấy khô ở 20–50°.

B. Kẽm cacbonat bazơ

Tính chất

Kẽm cacbonat bazơ là chất bột màu trắng, t.l. riêng 4,4 rất khó tan trong nước (0,05–0,03%), có thành phần thay đổi. Phân ly ở 140° tạo thành ZnO, CO_2 và H_2O.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT BHC 3416–54, thành phẩm hạng *tinh khiết* phải chứa 68–70%% ZnO.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong kẽm cacbonat bazơ *tinh khiết* như sau (%):

Chất không tan trong axit clohydric	0,02
Clorua (Cl)	0,02
Sunfat (SO_4)	0,01
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Cu)	0,02
Chì (Pb)	0,01
Độ kiềm (Na_2CO_3)	0,8
Sắt (Fe)	0,005
Nitrat (NO_3)	0,05
Kim loại kiềm thổ dưới dạng sunfat)	0,5
Asen (As)	0,0005

Điều chế

Vừa khuấy đều vừa rót hai phần t.l. riêng $ZnCO_4.7H_2O$ vào dung dịch đun sôi chứa 9 phần t.l. riêng natri cacbonat tinh thể. Đun sôi hỗn hợp 5–10*ph*, sau đó để lắng rồi lọc. Rửa gạn kết tủa bằng nước nóng để đuổi SO_4^{2-}, lọc hút, ép và sấy khô ở 100°.

KẼM CLORUA

Zincum chloratum *Zinc chloride* *Zink chlorid*

A. Kẽm clorua khan

$ZnCl_2$ TLPT 136,29

Tính chất

$ZnCl_2$ là chất bột trắng, t.l. riêng 2,92, hoặc là một khối chất có dạng sứ trong suốt (nóng chảy). Rất háo nước (không khí ẩm khi đi qua ống có $ZnCl_2$ chỉ còn 0,98*mg* H_2O trong 1*l*); dễ tan trong nước, rượu, ête và glyxerin. T chảy 283°, T sôi 730°, khi nung nóng đỏ tạo thành khói trắng đặc, đó là $ZnCl_2$ thăng hoa.

Bảng 206 – *Độ tan $ZnCl_2$ trong nước*

t°C	$ZnCl_2$ %	t°C	$ZnCl_2$ %
0	67,5	40	81,9
10	73,1	60	8,0
20	78,6	80	84,4
26	80,9	100	86,0

Bảng 207 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $ZnCl_2$*

$ZnCl_2$ %	d_4^{20}	$ZnCl_2$ %	d_4^{20}	$ZnCl_2$ %	d_4^{20}
2	1,0167	16	1,1468	45	1,489
4	1,0350	18	1,1665	50	1,568
6	1,0532	20	1,1866	55	1,655
8	1,0715	25	1,2380	60	1,749
10	1,0819	30	1,2928	65	1,851
12	1,1085	35	1,3522	70	1,962
14	1,1275	40	1,4173		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4529–48, thành phẩm phải chứa ít nhất 98% $ZnCl_2$. Lượng tạp chất trong các hạng thành phẩm khác nhau không được vượt quá các đại lượng sau đây (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không hòa tan	0,005	0,01
Sunfat (SO_4)	0,01	0,03
Sắt (Fe)	0,001	0,002
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Cu)	0,001	0,002
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	0,005	0,2

Ngoài ra, phải tiến hành kiểm tra kẽm oxyclorua ở trong thành phẩm.

Hòa tan 10*g* thành phẩm trong 80*ml* nước, (trong ống đo có nút nhám) thêm 10*ml* HCl 1*N*, năm giọt dung dịch congo đỏ 0,1% rồi chuẩn HCl dư bằng kiềm (thêm kiềm từng giọt và lắc mạnh).

Đối thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải mất không quá 3,0*ml* HCl 1,0*N*, còn đối với thành phẩm hạng *tinh khiết* không quá 6,0*ml*.

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm theo phương pháp VTT, người ta cắt kẽm tấm ra thành những mảnh nhỏ, rửa chúng bằng HCl kỹ thuật 5%, sau đó rửa bằng nước sôi và sấy khô.

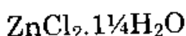
Thêm dần dần, trong tủ hút 1*l* HCl (t.l. riêng 1,19) *t.k.p.t* vào hỗn hợp chứa 400g Zn và 1*l* nước, thỉnh thoảng khuấy (*tránh lửa– có H_2 thoát ra*). Khi H_2 đã thoát ra yếu, người ta đun nóng trên nồi trên nồi cách thủy đến khi không thoát ra bọt khí nữa rồi để lắng một đêm.

Sau đó, rót dung dịch ra khỏi lượng kim loại còn lại rồi cho clo đi vào dung dịch đó khoảng 10–15*ph* (*ở trong tủ hút*). Thêm 20–25*g* $ZnCO_3$, đun nóng một giờ trên nồi cách thủy, thỉnh thoảng khuấy, để lắng rồi lọc qua phễu đáy thủy tinh xốp. Cô dung dịch đến khi còn 1/3 thể tích, sau đó đun nóng trên đèn khí đến khi thu được một khối chất khô (nhiệt độ của muối phải gần 230°). Thêm 1*l* HCl (t.l. riêng 1,19) rồi làm nóng chảy(*) muối ở nhiệt độ 400°.

Khi khí hầu như không thoát ra được nữa, người ta rót muối nóng chảy sang một cốc khác rồi để nguội trong bình phòng ẩm trên H_2SO_4. Sau khi làm lạnh để khối chất nguội đó trên giấy da cừu, dùng một tờ giấy da cừu để lên trên, lấy búa đập nhẹ cho vỡ từng cục. Cho ngay thành phẩm vào lọ, nút lọ lại bằng nút bằng nút có gắn parafin.

Thu được 650*g* (77%).

B. Kẽm clorua ngậm nước


$ZnCl_2.1¼H_2O$ TLPT 163,32

(*) Nếu khi nóng chảy mà thu được một chất lỏng màu sẫm, thì thêm từ một đến hai giọt H_2O_2 và từ hai đến ba giọt HCl.

Tính chất

$ZnCl_2.1¼H_2O$ là những tinh thể lớn hình lăng trụ, tạo thành đều đặn, chảy rữa ngoài không khí, T chảy 26°. Chỉ bền trong khoảng 12,5–26°. Rất dễ tan trong nước, trong rượu và trong glyxerin.

Điều chế

Điều chế $ZnCl_2.1¼H_2O$ tinh thể bằng cách trộn lẫn dung dịch $ZnCl_2$ đậm đặc với HCl đặc, rồi để cho kết tinh.

KẼM HỖN HỐNG

Zinc amalgam *Zinkamalam*

Tính chất

Kẽm hỗn hống là một khối chất rắn hoặc lỏng (phụ thuộc vào hàm lượng kẽm) có ánh kim. Là chất khử mạnh.

Điều chế

1. Đun nóng đến 90–100° 3*g* kẽm hạt với 100*g* Hg và 3–5*ml* H_2SO_4 5%. Sau khi để nguội tách các cục hợp kim rắn Zn.Hg ra còn kẽm hỗn hống chứa 1,5–2% Zn đem rửa bằng nước.

2. Muốn điều chế kẽm hỗn hống người ta chế hóa 240*g* kẽm hạt vụn với HCl 3*N* trong khoảng nửa phút; sau đó thêm 100*ml* nước và 5*ml* dung dịch $HgCl_2$ bão hòa. H_2 sẽ ngừng thoát ra ngay lập tức. Tiếp tục trộn kẽm với dung dịch 3*ph* nữa, sau đó rửa kẽm hỗn hống bằng nước cất.

KẼM HYDROXYT

Zincum hydroxydatum *Zinc hydroxide* *Zinkhydroxyd*

$Zn(OH)_2$ TLPT 99,40

A. Kẽm hydroxyt vô định hình

Tính chất

$Zn(OH)_2$ vô định hình là chất bột xốp, màu trắng, có hàm lượng nước thay đổi. Chuyển thành ZnO khi nung đến nóng đỏ. Là một

bazơ khá yếu với các hằng số phân ly $K_1 = 4{,}4.10^{-5}$ và $K_2 = 1{,}5.10^{-9}$ ở 25°. Hầu như không tan trong nước ($TT = 1{,}5.10^{17}$ ở 25°)

Từ dung dịch $Zn(NO_3)_2$, người ta kết tủa $Zn(OH)_2$ bằng một lượng KOH nhỏ hơn so với lượng tính toán, rồi rửa cẩn thận kết tủa tạo thành. Khi dùng dư KOH hoặc khi thay $Zn(NO_3)_2$ bằng muối sunfat hoặc muối clorau, thành phẩm sẽ không được tính tinh khiết.

B. Kẽm hydroxyt tinh thể

Tính chất

$Zn(OH)_2$ tinh thể là những tinh thể nhỏ hình lăng trụ dài thuộc hệ tà phương, t.l. riêng 3,08 ứng với công thức $Zn(OH)_2$ sau khi sấy khô ở 40–50°. Ở 100° đã bắt đầu mất nước. Hầu như không tan trong nước ($1{,}9.10^{-4}$% ở 29°).

Điều chế

1. Cho $ZnCO_3$ đã nghiền nhỏ vào trong dung dịch KOH 0,1*N* hoặc 0,05*N*, nhưng với lượng gấp đôi so với lý thuyết. Vài phút sau khi lắc, bắt đầu có những tinh thể nhỏ, hình lăng trụ rơi xuống, có thể quan sát xem các tinh thể lớn dần ở dưới kính hiển vi. Sau 20–30*ph*, quá trình kết tinh kết thúc. Nếu dùng kẽm cacbonat bazơ, quá trình tạo thành tinh thể chậm hơn rất nhiều.

2. Từ ống nhỏ giọt, thêm chậm từng giọt dung dịch $ZnSO_4$ 1*N* vào 50*ml* dung dịch KOH 1*N*; kết tủa rơi xuống lúc ban đầu lại bị hòa tan; sau đó chất lỏng có vẩn đục và khi thêm "mầm" tinh thể $Zn(OH)_2$ thì chất bột nặng ở dạng hạt sẽ rơi xuống.

KẼM IODUA

Zincum jodatum *Zinc iodide* *Zink jodid*

ZnI_2 TLPT 319,20

Tính chất

ZnI_2 là những tinh thể háo nước, trong suốt, hình tám mặt, t.l. riêng 4,70, dễ tan trong nước, trong rượu và trong ête (trong rượu dễ hơn trong ête). T chảy 446°.

Bảng 208 – *Độ tan ZnI_2 trong nước*

t°C	ZnI_2 %	t°C	ZnI_2 %
0	81,11	60	82,37
18	81,20	80	83,05
40	81,66	100	83,62

Bảng 209 – *Tỷ trọng các dung dịch nước ZnI_2*

ZnI_2 %	$d_{19,5}^{19,5}$	ZnI_2 %	$d_{19,5}^{19,5}$
17,7	1,1715	63,5	1,9746
31,69	1,3486	69,88	2,1853
42,65	1,5121	76,0	2,3976
55,81	1,7815		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm ZnI_2 như sau (Theo TCQG 4474–48) (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Muối kiềm (dưới dạng sunfat)	0,10	0,2
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01
Chất khử iot	0,005	0,02
Iot tự do và các iodat	0,01	0,05
Sắt (Fe)	0,0005	0,001

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta áp dụng phương pháp sau đây:

Cho 30–40*g* vỏ bào kẽm loại *t.k.p.t,* 100*g* iot *t.k.p.t* 250*ml* nước vào trong một bình cầu dung tích 500*ml* rồi đặt bình cầu vào trong nước lạnh. Phản ứng bắt đầu sau 5–10*ph* và kéo dài gần 1 giờ, làm cho bình rất nóng (cần phải làm lạnh, nhiệt độ không được cao quá 60°). Thêm kẽm nữa vào dung dịch vừa thu

được như thế nào để vỏ bào chìm dưới chất lỏng, đun nóng trên nồi cách thủy đến khi mất màu, rồi sau đó đun thêm 2–2,5 giờ nữa. Lọc hỗn hợp vào bình Klaiden, thêm 2*ml* $Na_2S_2O_3$ 0,1*N*, cho một dây xoắn bằng kẽm xuyên qua tất cả chất lỏng rồi bay hơi thật nhanh trong chân không ở nhiệt độ không cao quá 95°. Ở cuối quá trình, làm bay hơi cần theo dõi cẩn thận hỗn hợp ở trong bình. Khi đã thu được một khối chất xốp còn ướt, người ta lấy dây xoắn bằng kẽm ra, dùng thìa sứ cạo sạch ZnI_2 bám vào nó. Sau đó tiếp tục cho bay hơi, cứ 10*ph* lại khuấy trộn khối chất một lần. Tiếp tục đun nóng đến khi các giọt nước không thoát ra nữa và đến khi thu được một khối chất dễ nghiền. Sau khi nghiền, đóng ngay thành phẩm vào lọ thủy tinh màu sẫm có nút nhám.

Thu được gần 110*g* (87%).

KẼM NITRAT

Zincum nitricum *Zinc nitrate* *Zink nitrat*

$Zn(NO_3)_2.6H_2O$ TLPT 297,49

Tính chất

$Zn(NO_3)_2.6H_2O$ là những tinh thể lăng trụ thuộc hệ lục phương, t.l. riêng 2,07, tan trong nước và trong rượu. Khi đun nóng thì nóng chảy (gần 37°) trong nước kết tinh.

Bảng 210 – *Độ tan $Zn(NO_3)_2$ trong nước*

t°C	$Zn(NO_3)_2$ %	t°C	$Zn(NO_3)_2$ %
0	48,7	35	65,5
18	53,7	40	67,4
25	55,9	45,5	77,8

Bảng 211 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $Zn(NO_3)_2$*

$Zn(NO_3)_2$ %	d_4^{18}	$Zn(NO_3)_2$ %	d_4^{18}	$Zn(NO_3)_2$ %	d_4^{18}
2	1,0154	14	1,1244	30	1,3029

4	1,0322	16	1,1445	35	1,3678
6	1,0496	18	1,1652	40	1,4378
8	1,0675	20	1,1865	45	1,5134
10	1,0859	25	1,2427	50	1,5944
12	1,1048				

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 5106–49, thành phẩm hạng *t.k.p.t* và hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất 98% $Zn(NO_3)_2.6H_2O$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,001	0,002
Sunfat (SO_4)	0,003	0,005
Chất không bị $(NH_4)_2S$ kết tủa (dưới dạng sunfat)	0,1	0,15
Sắt (Fe)	0,0005	0,001
Chì (Pb)	0,005	0,02
Độ axit (HNO_3)	0,025	0,04

Điều chế

1. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta áp dụng phương pháp sau đây:

Cho 450*ml* nước và 320*ml* HNO_3 (*tinh khiết*, t.l. riêng 1,4) vào trong cốc sứ *(trong tủ hút)*, đun nóng đến 50° rồi thêm từng lượng nhỏ một cho đến hết 125*g* kẽm hạt (hoặc 160*g* ZnO tinh khiết). Sau khi hòa tan xong, để lắng, lọc, làm bay hơi nước lọc(*) đến khi có t.l. riêng 1,61, rồi vừa khuấy đều vừa làm lạnh đến 5–10°. Lọc hút các tinh thể, cho chúng vào ngay trong lọ có nút

(*) Nếu dùng ZnO, thì trước khi bay hơi phải axit hoá dung dịch bằng HNO3 đến khi có phản ứng axit yếu trên giấy congo.

nhám. Khi cho bay hơi thêm thì nước cái còn cho ta thành phẩm nữa, nhưng thành phẩm này cần phải kết tinh lại.

Thu được 380–400*g* (66–70%).

2. Muốn điều chế thành phẩm hạng *cao hơn t.k.p.t* người ta áp dụng phương pháp sau đây:

Cho 600*ml* nước và 200*g* kẽm hạt vào cốc sứ để ở trong tủ hút rồi thêm dần dần 400*ml* HNO_3 (t.l. riêng 1,4) vào. Khi phản ứng đã dịu đi, đun nóng dung dịch với lượng kẽm còn lại trên nồi cách thủy khoảng 2–2,5*giờ*, lúc đó sẽ bắt đầu có muối bazơ thoát ra cùng với $Fe(OH)_3$. bỏ lượng kẽm không tan đi, rồi đun nóng dung dịch khoảng 40–45*ph* để cho sắt kết tủa hoàn toàn. Lấy mẫu thử để kiểm tra: pha loãng 1*ml* dung dịch với 10*ml* nước, thêm 15*l* H_2SO_4 t.l. riêng 1,11, 0,5*ml* HNO_3 t.l. riêng 1,15, đun đến sôi, để nguội, rồi chuyển sang ống đo có nút nhám cỡ 100*ml*. Thêm 8*ml* NH_4CNS 4*N* và 20*ml* alcol izoamylic, thêm nước đến vạch mức rồi lắc, tiến hành thí nghiệm giả một cách tương tự. Lấy nước thay cho dung dịch $ZnSO_4$: màu của lớp rượu trong cả hai ống đo phải không được khác nhau. Nếu quá trình kết tủa Fe chưa kết thúc, thì thêm 1–2*g* ZnO rồi đun nóng 10–15*ph* nữa.

Lọc dung dịch, axit hóa bằng axit nitric, làm bay hơi ở 80–90° đến t.l. riêng 1,68–1,70 rồi làm lạnh. Lọc các tinh thể rơi xuống, rửa với 10–15*ml* nước. Thu được 250–300*g*.

Nước cái khi cho bay hơi và làm lạnh còn cho thêm 200*g* muối nữa, muối này cần phải rửa và kết tinh lại, sau đó thu được 100–125*g* thành phẩm tinh khiết.

Tổng cộng thu được gần 400*g*.

KẼM OXYT

Zincum oxydatum *Zinc oxyde* *Zink oxyd*

ZnO TLPT 81,38

Tính chất

ZnO là chất bột trắng, hơi vàng, t.l. riêng 5,42. bền đối với nhiệt; khi đun nóng chuyển sang màu vàng chanh, khi để nguội lại có màu như cũ. Thăng hoa ở 1800°, không bị khử bởi hydro.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT BHC 2869–51, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99,5% ZnO, thành phẩm hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất 98,5%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm ZnO như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong axit clohydric	0,005	0,02
Clorua (Cl)	0,005	0,01
Sunfat (SO_4)	0,005	0,02
Nitrat (NO_3)	0,005	0,01
Sắt (Fe)	0,001	0,005
Asen (As)	0,0002	0,001
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	0,1	0,25
Đồng (Cu)	0,001	0,005
Chì (Pb)	0,01	0,05
Mangan (Mn)	0,0005	0,001

Ngoài ra, phải tiến hành kiểm tra *các chất khử $KMnO_4$* trong thành phẩm. Muốn vậy, hòa tan khi nóng 10 ± 0,01 thành phẩm trong 125*ml* axit sunfuric (*t.k.h.h,* t.l. riêng 1,11). Thêm dung dịch nóng $KMnO_4$ 0,1*N* vào với lượng như sau:

Đối với thành phẩm hạng *t.k.p.t* 1*ml*

– – *tinh khiết* 3*ml*

Dung dịch phải giữ được màu hồng trong khoảng 3*ph*.

Điều chế

1. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t "không lẫn lưu huỳnh"*, người ta cho thêm 140*g* $(NH_4)_2CO_3$ (*t.k.p.t*), 200–250*ml* nước và 50*ml* NH_4OH (*t.k.p.t,* t.l. riêng 0,91) vào trong cốc sứ cỡ 1*l* có lắp đũa khuấy và để ở trong tủ hút. Khuấy đều và cho từ từ 50*g* ZnO kỹ thuật vào. Sau khi hòa tan hoàn toàn (khoảng 20–

40*ph sau*), người ta cho vào dung dịch 20*g* vỏ bào kẽm để kết tủa Pb. Muốn biết Pb đã tách ra hoàn toàn chưa, thì thêm H_2S vào mẫu chất lỏng, mẫu chất lỏng không được có màu thẫm. Để lắng trong rồi lọc chất lỏng qua hai lần giấy lọc đã làm ướt bằng NH_4OH 10%.

Rót nước lọc sang bát sứ, cô ở trong tủ hút trên nồi cách thủy đến khi còn 1/3 thể tích, lúc đó NH_3 và CO_2 sẽ thoát ra và các tinh thể muối bazơ sẽ kết tủa xuống. Lọc hút chất lỏng còn nóng qua vải lọc, rồi rửa muối ba đến bốn lần bằng nước. Rải các tinh thể thành lớp mỏng vào bát sứ (gần 65*g*), sấy khô ở 100–125°, rồi sau đó nung ở 400° cho đến khi mẫu thử lấy ra hòa tan được trong axit và không có bọt CO_2 thoát ra. Thu được 30–34*g* (60–70%).

2. Muốn điều chế thành phẩm ZnO *đặc biệt tinh khiết (để phát huỳnh quang*)* người ta dùng nguyên liệu là $Zn(NO_3)_2$. Kẽm nitrat này được điều chế theo phương pháp 2 và không được chứa nhiều hơn 0,001% SO_4^{2-}. Hòa tan 100*g* $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ vào 300*ml* nước, thêm 5*l* $(NH_4)_2S$ rồi để lắng. Thỉnh thoảng khuấy một lần. Sau một ngày đêm, đem lọc nếu cần thiết pha loãng với một thể tích nước bằng thể tích của dung dịch, rồi vừa khuấy vừa thêm với một thể tích nước bằng thể tích của dung dịch, rồi vừa khuấy vừa thêm NH_4OH (*t.k.p.t* t.l. riêng 0,92–0,93) đến khi kẽm hoàn toàn kết tủa (gần 55*ml*). Lọc hút kết tủa $Zn(OH)_2$, rửa từ tán đến mười lần bằng nước nóng (mỗi lần 50–60*ml*) rồi hút cho thật khô. Rải $Zn(OH)_2$ ấm thành một lớp mỏng trong bát sứ rồi sấy khô ở 100–120°, trộn đều. Sau đó nung kết tủa 3–4 giờ ở 500–550°.

Thu được gần 20*g* (70%).

KẼM PHOTPHAT

(Kẽm orthophotphat)

Zincum phosphoricum *Zinc phosphate* *Zink phosphat*

$Zn_3(PO_4)_2.4H_2O$ TPLT 458,11

Tính chất

Kẽm photphat là những tinh thể không màu, thuộc hệ thoi, t.l. riêng 3,03–3,04g/cm^3. Nó thực tế không tan trong nước ($TT = 9{,}1.10^{-33}$), tan được trong axit.

Điều chế

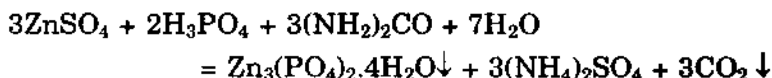
1. Có thể điều chế thành phẩm ở dạng tinh thể theo phản ứng:



$$3ZnCl_2 + 4Na_2HPO_4 = Zn_3(PO_4)_2 + 6NaCl + 2NaH_2PO_4$$

Rót dung dịch Na_2HPO_4 vào dung dịch muối kẽm đến khi kết tủa hoàn toàn $Zn_3(PO_4)_2$. không lọc kết tủa, mà thêm CH_3COOH băng vào dung dịch cho đến khi hòa tan hoàn toàn, rồi đun sôi dung dịch thu được trong ít phút. Lọc hút các tinh thể thành phẩm vừa lắng xuống trên phễu Busne, rửa bằng một lượng nhỏ nước, rồi sấy khô ở 100°.

2. Có thể điều chế $Zn_3(PO_4)_2$. $4H_2O$ dạang tinh thể lớn đối với độ tinh khiết làm dùng làm thuốc thử bằng phương pháp "*kết tủa đồng thể*" từ những dung dịch chứa muối kẽm, axit photphoric và ure:



$$3ZnSO_4 + 2H_3PO_4 + 3(NH_2)_2CO + 7H_2O$$
$$= Zn_3(PO_4)_2.4H_2O\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4 + 3CO_2\downarrow$$

Cho 10*ml* H_3PO_4 (t.l. riêng 1,70) và 60*g* ure vào dung dịch chứa 60*g* $ZnSO_4$. $7H_2O$ (*t.k.p.t*) hoặc 30*g* $ZnCl_2$ (*t.k.p.t*) trong 500*ml* nước. Đun nóng hỗn hợp trên nồi cách thủy sôi trong vòng 3–4 giờ, đậy miệng bình phản ứng bằng kính đồng hồ để giảm bớt sự bay hơi. Khi pH dung dịch đạt đến 6,0 (thử bằng giấy chỉ thị vạn năng), thì ngưng đun.

Sau khi làm lạnh, lọc kết tủa, rửa hai ba lần bằng nước lạnh rồi phơi khô trong không khí. Hiệu suất 35*g* (100%).

KẼM PHOTHUA

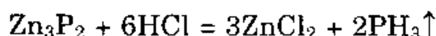
Zincum phosphoratum *Zinnc phosphide* *Zink phosphid*

Zn_3P_2 TLPT 258,06

Tính chất

Zn_3P_2 là những tinh thể màu xám, thuộc hệ lập phương hoặc tứ phương, t.l. riêng $4,55g/cm^3$ ở 12^o. T chảy cao hơn 420^o. T sôi 1100^o. Nó không tan trong nước và rượu etylic.

Zn_3P_2 rất độc (được dùng làm chất độc để diệt chuột). Khi tác dụng với các axit mạnh thì cho photphin thoát ra:



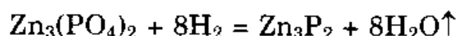
$$Zn_3P_2 + 6HCl = 3ZnCl_2 + 2PH_3\uparrow$$

Điều chế

1. Zn_3P_2 được điều chế từ kẽm và photpho.

Đun nóng hỗn hợp gồm lượng tương đương kẽm và photpho ở trong một ampun thạch anh có thành dày và được hàn kín, nâng chậm nhiệt độ lên đến 400^o trong vòng 9–10 giờ, sau đó nâng lên đến 650^o trong vòng 12 giờ, rồi làm lạnh.

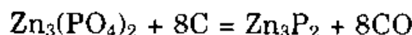
2. Có thể điều chế thành phẩm bằng cách dùng kẽm hoặc các chất khử kẽm photphat khan:



$$Zn_3(PO_4)_2 + 8H_2 = Zn_3P_2 + 8H_2O\uparrow$$

Đun nóng muối tinh thể $Zn_3(PO_4)_2$ khan vừa tạo thành vào ống thạch anh, và sau đó dùng hydro đuổi hết không khí ra (kiểm tra xem đã đuổi hết chưa!) thì đốt nóng ống đến 1030–1050^o, thành phẩm bị thăng hoa một lần và lắng trên thành ống dưới dạng các tinh thể xám lónh lánh. Phản ứng không tiến hành đến cùng.

Có thể thay hydro bằng than gỗ.



$$Zn_3(PO_4)_2 + 8C = Zn_3P_2 + 8CO$$

Trộn những lượng tương đương $Zn_3(PO_4)_2$ khan và than bột, rồi đốt nóng hỗn hợp đến 1000–1050^o trong dòng khí nitơ tinh khiết. Kẽm photphua sẽ bị thăng hoa một phần.

Thành phẩm của thành phẩm gần với thành phẩm lý thuyết.

KẼM SUNFAT

Zincum sulfuricum *Zinc sulfate* *Zink sulfat*

$ZnSO_4.7H_2O$ TLPT 287,56

Tính chất

$ZnSO_4.7H_2O$ là những tinh thể hình thoi, không màu, t.l. riêng 1,96, dần dần lên hoa ở ngoài không khô. Ở 39° nóng chảy trong nước tinh khiết, biến thành $ZnSO_4.6H_2O$, ở 250–279° mất nước; khi nung nóng thật đỏ, nó phân hủy thành ZnO và SO_3. Rất dễ tan trong nước, không tan trong rượu.

Bảng 212 – *Độ tan $ZnSO_4$ trong nước*

t°C	$ZnSO_4$ %	t°C	$ZnSO_4$ %	t°C	$ZnSO_4$ %
0	29,5	35	39,9	70(*)	47,1(*)
10	32,0	39	41,2	80	46,2
15	33,4	50	43,1	100	44,0
25	36,6				

Bảng 213 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $ZnSO_4$*

t°C	$ZnSO_4$ %	t°C	$ZnSO_4$ %	t°C	$ZnSO_4$ %
2	1,0190	10	1,1071	20	1,232
4	1,0403	12	1,1308	25	1,304
6	1,0620	14	1,1553	30	1,378
8	1,0842	16	1,1806		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $ZnSO_4.7H_2O$ như sau (Theo TCQG 417–48) (%):

(*) Độ tan cực đại ở 70°C.

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,003	0,01	0,02
Muối kiềm và magiê (dưới dạng sunfat)	0,05	0,1	0,2
Clorua (Cl)	0,001	0,002	0,005
Chất bị NH_4OH kết tủa	0,005	0,02	0,04
Sắt (Fe)	0,001	0,002	0,005
Đồng (Cu)	0,002	0,005	0,01
Asen (As)	0,00005	0,0003	0,0005

Ngoài ra còn phải kiểm tra độ axit của thành phẩm.

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta thêm dần dần *(trong tủ hút)* 170*g* kẽm hạt vào 1150*g* H_2SO_4 20% (*tinh khiết*), tránh không cho phản ứng quá mạnh. Cuối cùng phản ứng đun nóng hỗn hợp, phải còn lại một lượng nhỏ Zn không tan.

Thêm vào dung dịch 1*ml* H_2O_2 và chất hồ đặc gồm 2*g* $ZnCO_3$ hoặc ZnO và 2*ml* nước, khuấy đều rồi để lắng. Sau khi biết là sắt đã kết tủa hoàn toàn (khi lắc mẫu dung dịch đã lọc với NH_4CNS và với rượu izoamylic, thì rượu không được nhuốm màu hồng), đem lọc rồi cô nước lọc đến khi tạo thành váng tinh thể dày. Sau đó làm lạnh bằng nước, thường xuyên khuấy. Lọc hút muối sấy khô trên giấy da ở nhiệt độ phòng.

Thu được 500*g* (66%).

KẼM SUNFUA

Zincum sunlfuratum *Zine sulfide* *Zink sulfid*

ZnS TLPT 97,45

A. Kẽm sunfua thường

Tính chất

ZnS là một chất bột màu trắng, t.l. riêng 2,9–3,1 (vô định hình) hoặc 4,06–4,09 (*tinh thể*), hầu như không tan trong nước

($TT = 1{,}8.10^{-26}$ ở 25°). T chảy gần 1800° (dưới áp suất 100–150*at*). Thăng hoa 1182° (theo các dữ kiện khác là 1064°). Bị sẫm lại ở ngoài ánh sáng mặt trời, chuyển thành $ZnSO_4$ khi để lâu ngàoi không khí ẩm.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT BHC 3657–54, thành phẩm hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất 30% ZnS.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm ZnS *tinh khiết* như sau (%):

Clorua (Cl)	0,03
Sunfat (SO_4)	0,2
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Cu)	0,002
Các kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	0,3
Sắt (Fe)	0,01

Điều chế

1. Muốn điều chế thành phẩm rất *tinh khiết* ("*để phát quang*") người ta thêm ở trong tủ hút 5*ml* dung dịch NaClO (với hàm lượng clo hoạt động là 30%) vào 700*ml* dung dịch $ZnCl_2$ (*kỹ thuật*) 10% đã lọc sạch, rồi đun nóng 1 giờ ở 70–75°. Để nguội lọc kết tủa $Fe(OH)_3$ đun nóng nước lọc đến 75–80°, rồi vừa khuấy vừa thêm 10*ml* dung dịch Na_2S 10% (*t.k.p.t*). Khi đó một phần ZnS và tất cả các sunfua ít tan sẽ kết tủa xuống. Đun nóng dung dịch 1 giờ, để yên một đêm, lọc, thêm 2*ml* H_2O_2 vào nước lọc, đun nóng 1 giờ ở 80° thêm 7*ml* dung dịch $(NH_4)_2CO_3$ (*t.k.h.h*) 30%, đun nóng hai giờ hai giờ nữa rồi để yên một đêm.

Lọc dung dịch, trung hòa cẩn thận bằng axit clohydric (*t.k.h.h*) đến khi có màu tím trên giấy congo rồi cho H_2S đi qua đến khi kết tủa hoàn toàn. Để lắng kết tủa, lọc hút rồi rửa ZnS bằng nước cất cho đến khi mẫu nước rửa (10*ml*) chỉ hơi vẩn đục khi thêm HNO_3 và $AgNO_3$ vào.

Sấy khô kết tủa còn ướt khoảng vài ba giờ ở trong tủ sấy đã đun nóng trong đến 70–80° rồi cho vào lọ thủy tinh màu nâu vàng có nút nhám. Thu được 9–10*g* (30–38%).

Thành phẩm rất dễ bắt bẩn. Bởi vậy, ở chỗ làm việc không được có những muối của kim loại khác. Tất cả các dụng cụ bằng kim loại (ống dẫn nước, v.v...) phải sơn bằng sơn màu đỏ. Người ta không lọc dung dịch qua giấy mà lọc qua vải gai hoặc vải bông.

2. Người ta còn điều chế thành phẩm "*để phát quang*" theo phương pháp khác như sau:

Axit hóa dung dịch chứa 1*kg* $ZnSO_4.7H_2O$ (*tinh khiết* hoặc *t.k.p.t*) trong 2,5*l* nước bằng 1–2*ml* H_2SO_4 (t.l. riêng 1,84) rồi thêm từng giọt 3–4*ml* nước brom cho đến khi có vàng bền. Sau 30*ph*, trung hòa dung dịch bằng amoniac và để loại hết tạp chất Fe, Của, v.v... người ta thêm 100*ml* dung dịch $(NH_4)_2S$ vừa điều chế, dung dịch này đã được pha loãng với một thể tích nước bằng thể tích của nó. Thường kỳ, khuấy dung dịch khoảng 10–12 giờ, sau đó đem lọc và từ từ nước lọc đó dùng H_2S để kết tủa ZnS, lọc hút kết tủa, rửa sạch và sấy khô như đã rình bày ở phương pháp *1*.

Thu được 280*g*.

3. Vừa làm lạnh bằng nước, vừa thêm 135*ml* NH_4OH (t.l. riêng 0,91) vào dung dịch chứa 100*g* $ZnCl_2$. $2H_2O$ (*t.k.p.t*) trong 100*ml* nước. Đun nóng dung dịch, thêm dung dịch chứa 0,5*g* Na_2S trong 5*ml* nước vào, lắc, rồi để lắng một đêm.

Sau đó pha loãng dung dịch với nước đến thể tích 1*l*, lọc qua giấy lọc gấp, đun nóng đến 80–90° rồi rót một dung dịch chứa 18*g* $Na_2S.5H_2O$ (*t.k.p.t*) trong 18*ml* nước vào. Tiếp tục đun nóng 30*ph* nữa, rồi lọc hút. Rửa kết tủa ZnS bằng nước nóng rồi sấy khô ở 85–90°.

B. Kẽm sunfua keo

Điều chế

Thêm 20*ml* glyxerin vào 3*ml* dung dịch chứa 7,5*g* $ZnSO_4.7H_2O$ (*tinh khiết*) trong 1*l* nước. Thêm vào dung dịch này một chất lỏng thu được khi lắc 130*ml* glyxerin nguyên chất (t.l. riêng 1,265) với 13*ml* amonipolysunfua đến khi mất kết tủa nhầy.

Khi lắc, tất cả hỗn hợp sẽ mất màu, khi đó chất lỏng hoàn toàn trong suốt và nếu không có không khí thì tính chất trong suốt đó duy trì được một thời gian khá dài. Phương pháp vừa mô tả cho kết quả tốt nếu không dư amoni sunfua.

Nếu cho chất lỏng vào một lọ không đậy chặt, thì chỉ sau ¾ giờ ở lớp trên đã hơi vẩn đục, một ngày đêm sau tất cả chất lỏng sẽ trắng ra như sữa và sau ba ngày đêm bắt đầu thoát ra những bông ZnS.

KẼM – URANYL AXETAT

Zine–uranyl acetate *Zinkuranylacetat*



$Zn(CH_3COO)_2.\ 2UO(CH_3COO)_2\ 7H_2O$ TLPT 1085,90

Tính chất

$Zn(CH_3COO)_2.\ 2UO(CH_3COO)_2\ 7H_2O$ là khối chất tinh thể màu vàng lục. Ở trong các dung dịch có chứa ion Na^+ thuốc thử cho một kết tủa tinh thể màu vàng, đó là muối axetat ba:

$NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9.9H_2O$. cần bảo quản dung dịch ở chỗ tối.

Điều chế

1. hòa tan khi nóng 10*g* uranyl axetat trong 6*g* CH_3COOH 30% rồi pha loãng dung dịch với 50*ml* nước. Hòa tan riêng 30*g* $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ trong 30*g* CH_3COOH 30% và 50*ml* nước. Đun nóng hai dung dịch rồi đổ lẫn vào nhau, để yên hỗn hợp một ngày đêm, sau đó lọc giấy dung dịch màu vàng trong suốt.

2. Muốn điều chế thuốc thử khô, người ta tiến hành như sau:

Hòa tan 37*g* uranyl axetat trong 175*ml* nước nóng, thêm 21*g* CH_3COOH 30%. Hòa tan riêng 150*g* $Zn(CH_3COO)_2.\ 2H_2O$ trong 112*ml* nước rồi rót thêm 10*g* CH_3COOH 30%.

Rót hai dung dịch nóng (80°) vào trong cốc sứ cỡ 0,5*l* rồi để nguội đến 20°, lúc đó thường thường tinh thể nhỏ $NaZn\ (UO_2)_3.(CH_3COO)_9.9H_2O$ rơi xuống (vì có tạp chất Na^+). Nếu không có kết tủa, thì thêm từng giọt một dung dịch bão hòa CH_3COONa cho đến khi kết tủa muối natri.

Mục đích của động tác này là làm bão hòa dung dịch bằng muối natri và do đó làm tăng độ nhạy của thuốc thử.

Để lắng dung dịch một ngày đêm, lọc, cho bay hơi nước lọc trên nồi cách thủy ở 80–85° đến khi tạo thành váng tinh thể rồi để nguội đến 20°. Lọc hút các tinh thể, rửa với 15*ml* nước rồi phơi khô trên kính ở nhiệt độ phòng.

Thu được 100*g* (60%).

3. Muốn tái sinh kẽm–urany axetat từ các bã rắn sau khi xác định Na^+, người ta cho những bã đó vào trong một cốc sứ lớn, đun lên, và sau khi thêm HNO_3 (t.l. riêng 1,4) đến hòa tan kết tủa, người ta cho bay hơi đến khi có một lớp vỏ tinh thể.

Sang ngày hôm sau, lọc hút các tinh thể đã tách ra, lại đun nóng và hòa tan vào nước (nước lấy với lượng như thế nào để chỉ vừa ngập các tinh thể) để lắng một đêm cho kết tinh.

Vứt bỏ các tinh thể, gộp các nước lọc của hai lần kết tinh, thêm vào đó HNO_3 10–15% theo thể tích (t.l. riêng 1,4), pha loãng bằng nước, đun nóng kết tủa bằng một lượng dư NH_4OH. Lọc hút kết tủa, rửa bằng NH_4OH loãng và sau khi hòa tan vào HNO_3, người ta đem kết tủa lại bằng NH_4OH. Tiến hành kết tủa lại ba lần, rót nước lọc không màu ra, còn kết tủa là amon uranat có lẫn các hydroxyt Fe và Al đem sấy khô ở 60–70°. Muốn tinh chế, người ta nghiền khối chất vừa thu được, rót thêm 800ml nước vào trong cốc sứ rồi vừa đun nóng vừa thêm 120–150g $(NH_4)_2CO_3$, tiếp tục đun nóng và khuấy cho đến khi hòa tan hết uranat.

Lọc bỏ kết tủa $Fe(OH)_3$ và $Al(OH)_3$, thêm một ít HNO_3 vào nmc lọc đến khi có phản ứng axit, đun sôi rồi kết tủa bằng NH_4OH. Sấy khô amoni diuranat $(NH_4)_2U_2O_7$ vừa thu được ở 60–70°.

Muốn điều chế dung dịch kẽm – aranyl axetat, người ta rót 150*ml* nước và 22*ml* CH_3COOH 60% vào 20*g* $(NH_4)_2U_2O_7$ đun nóng và khuấy cho đến khi hòa tan hoàn toàn. Hòa tan đồng thời 68*g* $Zn(CH_3COO)_2.H_2O$ vào một hỗn hợp chứa 75*ml* nước và 5*ml* Ch_3COOH. Đun nóng và trộn hai dung dịch lại, để yên một ngày đêm rồi lọc bỏ kết tủa. Nước lọc dùng làm thuốc thử Na.

Thử

Hòa tan 2*g* thành phẩm trong một hỗn hợp chứa 4*ml* nước và 0,5*ml* Ch_3COOH 30%, thêm 0,5*ml* dung dịch NaCl 1% rồi lắc. Sau 5*ph* phải có kết tủa màu vàng lục rơi xuống.

LITHI CACBONAT

Lihium carbonicum *Lihium carbonate* *Lihium carbonat*

Li_2CO_3 TLPT 73,89

Tính chất

Li_2CO_3 là những tinh thể không màu, t.l. riêng 2,11g/cm^3. T chảy 618° hoặc 735° (theo dữ kiện của nhiều tác giả). Nó tan ít trong nước (1,33% ở 20°), trong nước nóng tan kém hơn (0,72% ở 100°) so với nước lạnh.

Tinh chế

Phương pháp tinh chế lithi cacbonat kỹ thuật dựa trên độ tan bất thường của nó trong nước.

Vừa không bằng máy khuấy vừa hòa tan (không đun nóng) 25*g* Li_2CO_3 loại kỹ thuật vào 2*l* nước ở trong một cốc dung tích 3*l*. Lọc dung dịch qua giấy lọc gấp để tách các tạp chất cơ học, rồi khuấy mạnh và đun nóng nước lọc đến sôi trong một chiếc cốc lớn. Lọc dung dịch đang sôi (tốt hơn cả nên lọc qua phễu có đáy thủy tinh xốp). Rửa kết tủa Li_2CO_3 đã được lọc từ hai đến ba lần bằng nhiều lượng nhỏ nước sôi, rồi sấy khô ở 110°.

Hiệu suất 10*g* (40%).

Có thể hòa tan thêm ở lạnh vào nước lọc 15*g* Li_2CO_3 (loại kỹ thuật) nữa. Khi đun sôi dung dịch này sẽ tách thêm được 15*g* thành phẩm tinh khiết nữa. Hiệu suất tăng lên đến 62%. Thành phẩm chứa 0,03–0,07% các muối kali, natri và các vết sunfat.

LITHI CLORUA

Lithium chloratum *Lithium chloride* *Lihium chlorid*

LiCl TLPT 42,397

Tính chất

LiCl là những tinh thể hình tám mặt không màu, có t.l. riêng 2,068, nóng chảy ở 614° và sau đó có phản ứng axit yếu trong dung dịch nước. T sôi 1360° chảy rữa ngoài không khí (thậm chí mạnh hơn cả $CaCl_2$). Tan trong nước và rượu tuyệt đối.

Bảng 214–*Độ tan LiCl trong nước*

t°C	LiCl %	t°C	LiCl %	t°C	LiCl %
0	38,9	40	47,4	120	57,4
12,5	40,5	65	51,0	140	58,2
20	44,7	80	53,1	160	59,0
25	44,9	100,5	56,7		

Bảng 215 – *Tỷ trọng các dung dịch nước LiCl*

LiCl %	d_4^{18}	LiCl %	d_4^{18}	LiCl %	d_4^{18}
1	1,0041	12	1,0675	28	1,1658
2	1,0099	14	1,0792	32	1,1947
4	1,0215	16	1,0910	36	1,224
6	1,0330	18	1,1029	40	1,254
8	1,0444	20	1,1150	42	1,269
10	1,0559	24	1,1399		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT N°2–48, thành phẩm hạng *t.k.h.h* và *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 67% LiCl khan, thành phẩm *tinh khiết* chứa ít nhất 65%. Dung dịch nước phải có phản ứng trung tính.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm LiCl là (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,002	0,007	0,02
Sunfat (SO_4)	0,03	0,05	0,2
Nitrat (NO_3)	0,001	0,003	0,01
Photphat (PO_4)	0,001	0,003	0,01
Canxi (Ca)	0,002	0,005	0,01
Bari (Ba)	0,002	0,005	0,01
Sắt (Fe)	0,002	0,005	0,01
Kim loại kiềm trừ Li	0,1	0,2	0,5
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001	0,002	0,005

Điều chế

1. Thêm dần 23–25*g* Li_2CO_3 (*tinh khiết*) vào 42*ml* axit clohydric (*t.k.p.t,* t.l. riêng 1,19); phải còn dư lại một ít Li_2CO_3. Lọc dung dịch, làm bay hơi nước lọc đến khi muối thoát ra nhiều, sau đó ướp lạnh chén bằng nước đá. Lọc hút nhanh lấy khối tinh thể đặc sệt rồi chuyển vào lọ. Lượng thu được 40*g* (85%).

2. Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.h.h* người ta dùng phương pháp sau đây. Rót vào bát sứ 68*ml* axit clohydric (*t.k.p.t,* t.l. riêng 1,19), và thêm dần 25*g* Li_2CO_3 (chứa 97,5–98% LI_2CO_3). Cuối phản ứng thêm dần 75*ml* nước và lọc. Tiến hành phân tích định lượng SO^{2-} và Ca^{2+} trong mẫu thử dung dịch, dựa vào đó tính lượng chất làm kết tủa cần thiết.

Pha loãng dung dịch với 400–500*ml* nước, đun đến sôi và thêm một thể tích cần thiết chính xác dung dịch $BaCl_2$ 10% để kết tủa các sunfat. Đun nóng từ 2–3 giờ, để yên vài giờ và lọc. Đun nóng nước lọc, thêm NH_4OH (t.l. riêng 0,91) đến phản ứng kiềm yếu với phenolphtalein vả rót vào đó với một lượng $(NH_4)_2C_2O_4$ tính theo phân tích để kết tủa Ca^{2+}. Đun nóng 2 giờ, để yên và lọc. Làm bay hơi nước lọc đến khi nào nhiệt độ sôi của nó đạt tới 168–170° (dung dịch như vậy chứa 60–65% LiCl). Thể sirô thu được đem làm lạnh sẽ kết tinh. Lọc hút lấy các tinh thể và đem kết tinh lại cũng trong điều kiện như vậy. Lượng thu được gần 20*g* thành phẩm tinh khiết nữa.

LITHI–NHÔM HYDRUA

Lithium Aluminium hydride — *Lithiumaheminium hydrid*

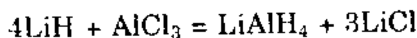

$LiAlH_4$ — TLPT 37,95

Tính chất

$LiAlH_4$ là chất bột màu trắng, t.l. riêng 0,917g/cm^3, tan tốt trong ête dietylic. Khi đã đun nóng trong chân không đến 125° thì nó bị phân hủy thành LiH, Al và H_2. $LiAlH_4$ phản ứng mạnh với nước cho hydro thoát ra và tạo thành các hydroxyt. Nó là chất khử mạnh nhất, chẳng hạn khử CO_2 đến rượu metylic.

Điều chế

Thành phẩm được điều chế theo phương pháp tính lithi hydrua tác dụng với nhôm clorua trong dung dịch ête:



$$4LiH + AlCl_3 = LiAlH_4 + 3LiCl$$

phản ứng phải có một thời gian nào đó để kích ứng, khi có mặt nhôm bromua thì bắt đầu ngay tức khắc và êm dịu.

Bước đầu phải chuẩn bị các bước phản ứng.

Lithi hydrua (90–95% LiH) được nghiền nhỏ trong máy nghiền sứ và được rây qua rây. Nhôm clorua và nhôm bromua cần cho thăng hoa khi có mặt nhôm kim loại. Ete etylic loại "để gây mê" được làm khô từ 6 đến 7 ngày đêm trên $CaCl_2$ và ba ngày đêm trên $CaCl_2$ và ba ngày đêm trên Na kim loại.

Phản ứng được tiến hành ở trong bình bốn cổ có lắp phễu nhỏ giọt, ống sinh hàn ngược, nhiệt kế và bộ phận khuấy có van thủy ngân. Cho vào bình phản ứng 18*g* LiH và 50*ml* ete dietylic, rồi từ phễu nhỏ giọt thêm dung dịch chứa 5*g* $AlBr_3$ trong 40*ml* ete dietylic, thời gian thêm dung dịch này khoảng 30*ph*, nhiệt độ 18–20°. Khuấy huyền phù vừa thu được ít phút, rồi sau đó thêm từ phễu nhỏ giọt trong khoảng 4 giờ dung dịch chứa 50*g* $AlCl_3$ trong 150*ml* ête. Lọc huyền phù qua phễu lọc đáy thủy tinh xốp N^0 3 vào một bình Uyêcxơ dưới áp xuất của nitơ khô, rồi chưng cất ête trên nồi cách thủy, sau đó trong chân không ở

70° trong vòng 4 giờ. Dung dịch chứa 50*g* $AlCl_3$ trong 150*ml* ete. Lọc huyền phù qua phễu lọc đáy thủy tinh xốp N□ 3 vào một bình Uyêcxơ dưới áp suất nitơ khô, rồi chưng cất ête trên nồi cách thủy, sau đó trong chân không ở 70° trong vòng 4 giờ.

Thu được ~ 14*g* (~ 90%) thành phẩm với hàm lượng 90% $LiAlH_4$.

LITHI SUNFAT

Lihium sulfuricum *Lihium sulfate* *Lithium sulfat*

$Li_2SO_4.H_2O$ TLPT 12,7962

Tính chất

$Li_2SO_4.H_2O$ là những tinh thể không màu, có t.l. riêng 2,02, tan trong nước và không tan trong rượu. Li_2SO_4 khan nóng chảy ở 849°.

Bảng 216 – *Độ tan Li_2SO_4*

t°C	Li_2SO_4 %
0	26,2
20	25,7
40	24,5
60	24,0
80	23,1
100	22,8

Bảng 217 – *Tỷ trọng các dung dịch nước Li_2SO_4*

Li_2SO_4 %	d_4^{20}	Li_2SO_4 %	d_4^{20}
1	1,0068	14	1,1228
2	1,0155	16	1,1411
4	1,0329	18	1,2599
6	1,0505	20	1,1789
8	1,0684	22	1,1984
10	1,0863	24	1,2182
12	1,1044		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Li_2SO_4.H_2O$ (theo ĐKKT BHC 4297–54) là (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01	0,05
Clorua (Cl)	0,002	0,005	0,02
Photphat (PO_4)	0,001	0,003	0,01
Canxi (Ca)	0,002	0,005	0,02
Sắt (Fe)	0,002	0,005	0,01
Natri (Na)	0,1	0,2	0,5
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001	0,002	0,005

Ngoài ra, phải tiến hành kiểm tra phản ứng trong dung dịch nước của thành phẩm.

Hòa tan 1*g* thành phẩm trong 50*ml* nước (chia thành hai phần). Thêm từ một đến hai giọt dung dịch rượu 1% phenolphtalein vào 1 phần dung dịch. Màu hồng hiện ra phải biến mất khi thêm một giọt HCl 0,1*N*. Thêm vào phần dung dịch thứ hai từ một đến hai giọt dung dịch nước 0,1% của metyl da cam. Màu hồng xuất hiện phải chuyển thành màu vàng khi thêm một giọt NaOH 0,1*N*.

Điều chế

Để điều tra thành phẩm hạng *tinh khiết,* người ta cho 50*g* Li_2CO_3 kỹ thuật (64%) tạo huyền phù trong 150*ml* nước thêm dần H_2SO_4 (*tinh khiết,* 1:4) cho đến khi gần trúng tính hoàn toàn nhưng sao cho phản ứng với phenolphtalein vẫn còn kiềm yếu (gần 200*ml* H_2SO_4). Để yên dung dịch, lọc, pha loãng với nước đến t.l. riêng 1,10 và đun sôi vài giờ để kết tủa canxi. Để yên huyền phù, lọc, trung hòa nước sôi vài giờ để kết tủa canxi. Để yên huyền phù, lọc, trung hòa lọc bằng axit sunfuric và làm bay hơi đến thể tích 40–50*ml*. Lọc hút lấy các tinh thể $Li_2SO_4.H_2O$ thoát ra. Lượng thu được 25*g* (45%).

LƯU HUỲNH

Sulfur *Sulfur* *Schwefel*

S TLNT 32,066

A. Lưu huỳnh tinh khiết

Tính chất

Lưu huỳnh là chất bột màu vàng, khô, không có mùi, vị, hầu như hoàn toàn tan khi đun nóng với dung dịch NaOH (các tạp chất khoáng không bị hòa tan); giấy quỳ ướt phải không được có màu đỏ. (axit tự do).

Bảng 218 – *Độ tan của lưu huỳnh trong cacbon disunfua*

t°C	S %	t°C	S %	t°C	S %
–11	14,2	+15	29,4	48	59,4
–8	15,1	22	31,6	55	64,5
0	22,5	38	48,6		

Bảng 219 – *Độ tan của lưu huỳnh trong các dung môi hữu cơ*

Dung môi	t°C	S %	Dung môi	t°C	S %
Benzen	26	0,96	Ete	23,5	0,96
"	71	4,19	Clorofom	22	1,19
Toluen	23	1,46	Phenol	174	14,1
			Anilin	130	46,2

Bảng 220 – *Tỷ trọng các dung dịch lưu huỳnh trong cacbon disunfua*

S %	d_4^{15}	S %	d_4^{15}	S %	d_4^{15}	S %	d_4^{15}
0	1,271	7,0	1,300	16,1	1,338	28,1	1,376
1,2	1,276	8,0	1,304	18,1	1,346	30,2	1,380
2,1	1,280	9,2	1,309	20,1	1,354	32,6	1,384
3,1	1,284	10,2	1,313	22,1	1,361	34,5	1,387
4,1	1,288	12,1	1,321	24,0	1,367	36,1	1,389
5,0	1,292	14,0	1,329	26,0	1,372	37,2	1,391
6,0	1,296						

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT 3097-52, thành phẩm *tinh khiết* (lưu huỳnh thỏi) phải chứa không kém 99,6% S, không hơn 0,3% xon và phải có độ axit không hơn 0,05%.

Điều chế

Người ta cho thăng hoa lưu huỳnh kỹ thuật, nghiền nhỏ rồi đem rây. Trộn mười phần lưu huỳnh đã nghiền nhỏ với bảy phần nước và một phần HN_4OH, lắc đều dung dịch trong 1 giờ. Sau đó rửa cẩn thận lưu huỳnh bằng nước, sấy khô ở nhiệt độ không quá 30° rồi nghiền nhỏ thành bột.

Thử

Để thử hàm lượng As người ta trộn 1*g* lưu huỳnh đã tinh chế với 20*ml* NH_4OH đã đun nóng đến 35–40°, để lắng hỗn hợp 1 giờ, thỉnh thoảng lắc đều. Lọc, nước lọc phải không được có màu vàng hoặc không được cho kết tủa thoát ra khi axit hóa bằng axit clohydric và nước dihydro sunfua vào.

B. Lưu huỳnh thật tinh khiết

Điều chế

Để điều chế lưu huỳnh tinh thể tinh khiết, người ta hòa tan 200*g* lưu huỳnh trong 500*ml* cacbon disunfua (*thận trọng! Cs_2 rất dễ cháy!*).

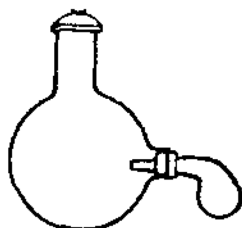
Lọc dung dịch vào bình cầu, đuổi khoảng 350–380*ml* Cs_2 đi khi đun nóng trên nồi cách thủy (***không được để gần lửa!***). làm nguội thật từ từ dung dịch còn lại. Sau khi đã kết tủa hoàn toàn, đem gạn dung dịch (có thể dùng dung dịch này để hòa tan mẫu lưu huỳnh mới), còn các tinh thể lưu huỳnh đem sấy khô trên giấy từ một đến hai ngày ở nhiệt độ phòng cho đến khi bay hết mùi CS_2. Thu được 170*g* (85%).

C. Lưu huỳnh hoa

Điều chế

Muốn điều chế lưu huỳnh hoa, người ta làm như sau. Dùng cactông amiăng để gàn một bình cổ cong vào cổ phía bên của một

bình lớn, làm sao để cổ của bình cổ cong hướng lên phía trên, nếu không thì lưu huỳnh nóng chảy có thể chảy vào bình cầu và làm vỡ bình. Cho lưu huỳnh vào đến đầy một nửa bình cổ cong rồi bắt đầu đun cẩn thận và từ từ lưu huỳnh đó. Ngọn lửa phải phủ kín tất cả bầu trộn của bình cổ cong để lưu huỳnh không thể ngưng tụ thật nhiều ở phần trên của bình. Khi đi sang bình cầu, hơi lưu huynh ngưng tụ và đông lại trên thành bình dưới dạng bột nhỏ, đó là lưu huỳnh hoa.



Hình 34 – dụng cụ để điều chế lưu huỳnh hoa.

D. Lưu huỳnh kết tủa (sữa lưu huỳnh)

Tính chất

Lưu huỳnh kết tủa là chất bột vô định hình phân tán cực kỳ nhỏ, màu vàng hoặc màu xam xám, t.l. riêng 1,92, hầu như tan hoàn toàn trong Cs_2, không có mùi, vị. Khi cất trữ trong lọc đậy kín, thì thành phẩm sấy khô sẽ không bị biến đổi gì cả; chỉ khi cất trữ thật lâu, đặc biệt khi có hơi nước, nó mới có phản ứng axit hoặc có mùi nhẹ.

Điều chế

Tôi 12,5*g* vôi vừa nung xong vào 75*ml* nước, thêm 25*g* lưu huỳnh đã tinh chế và sau đó thêm 250*ml* nước vào chất hồ nhão vừa thu được ở trên. Khuấy liên tục và đun sôi hỗn hợp một giờ (thỉnh thoảng thêm nước vào), sau đó lọc chất lỏng qua vải lọc. Đun sôi kết tủa nửa giờ nữa với 150*ml* nước rồi cũng đem lọc. Gom nước lọc lại, để lắng vài ngày, sau đó đem lọc rồi pha loãng bằng nước đến thể tích 600*ml*. Khuấy và thêm từ từ axit clohydric 12% vào dung dịch vừa thu được đó cho đến khi nào đó chất lỏng nằm trên kết tủa lưu huỳnh vừa lắng có màu vàng, có phản ứng kiềm. Sau khi lưu huỳnh kết tủa xong, rót bỏ chất lỏng trong suốt ở trên đi, rửa kết tủa bằng nước cất, đầu tiên rửa gạn sau đó rửa trên vải lọc cho đến khi nào nước rửa không phản ứng kiềm và không cho vẩn đục với $AgNO_3$. Đem ép kết tủa rồi sấy ở nhiệt độ không quá 30°.

Nếu lưu huỳnh vừa kết tủa có chất sắt, biết được khi nó có màu xám xanh, thì phải tinh chế lại, muốn vậy rót bỏ nước cái đi, rửa gạn kết tủa rồi ngâm vào axit clohydric 9–10% khoảng vài giờ. Sau đó làm như đã nói ở trên.

E. Các dung thù hình của lưu huỳnh

Tính chất

Lưu huỳnh có một số dạng hình thù:

a) Lưu huỳnh tà phương. Là những tinh thể hình tho lớn, ròn, t.l. riêng 2,07. T chảy 112,8°. Tan trong cacbon disunfua, trong lưu huỳnh clo (S_2Cl_2), trong các hydro cacbon, trong các tinh dầu và trong SO_2 lỏng. Không tan trong nước, hầu như không tan trong rượu và ête.

b) Lưu huỳnh đơn tà. Là những tinh thể vàng lam, tái, t.l. riêng 1,96. trong vòng mấy ngày, nó chuyển sang lưu huỳnh tà phương và thoát ra nhiệt. Ở áp suất thường, điểm chuyển là 95,6°. T chảy là 118,95°. Tan trong cacbon disunfua và trong toluen.

c) Lưu huỳnh phiến. Là một khối cao su màu vàng xám, tan ít g CS_2. khi cất trữ, nó dần chuyển sang lưu huỳnh tà phương. T sôi của các lưu huỳnh (bất kỳ dạng nào) là 444,55°.

Điều chế

a) Lưu huỳnh đơn tà.

1. Cho nóng chảy lưu huỳnh trong chén rồi để nguội đi một ít. Sau khi trên bề mặt xuất hiện có một lớp váng mỏng, đem chọc thủng váng rồi rót lưu huỳnh còn lỏng ra. Khi đó trên thành chén sẽ có những kim nhỏ lưu huỳnh đơn tà mọc xiên ra.

2. Hòa tan 10*g* lưu huỳnh trong 100*ml* benzen sôi và cho nguội rất từ từ. Trong khoảng nhiều giữa 80 và 75° có gần 3*g* lưu huỳnh đơn tà rơi xuống. (Ở nhiệt độ thấp hơn, sẽ thoát ra một hỗn hợp lưu huỳnh đơn tà và tà phương).

c) Lưu huỳnh hình phiến

Rót lưu huỳnh đã đun gần sôi vào nước lạnh. Độ vài ngày khối như cao su vừa thu được sẽ mất tinh thể dẻo và trở nên giòn.

G. Lưu huỳnh keo

Tính chất

Dung dịch keo lưu huỳnh gồm những hạt mà ngay cả kính hiển vi tử ngoại cũng không phân biệt rõ. Đó là một chất lỏng màu vàng tươi. Khi kích thước của các hạt tăng lên, thì dung dịch sẽ vẩn đục. Đồng thời người ta thấy có sự thay đổi màu. Dung dịch có màu từ hơi đỏ sang hơi đỏ nâu; khi kích thước của hạt tiến đến giới hạn, thì có thể thấy được chúng dưới kính hiển vi tử ngoại. Khi các hạt có kích thước lớn hơn nữa thì dung dịch có màu từ đỏ tía sang xanh lơ, nhưng khi các hạt lớn lên thì độ tinh khiết của màu sẽ giảm đến chỗ hầu như không có màu đặc trưng nữa. Khi thêm gelatin là tác nhân bảo vệ thì dung dịch có màu xanh lam thuần nhạt.

Điều chế

1. Dung dịch lưu huỳnh keo màu vàng sáng được điều chế như sau: trộn 10*ml* dung dịch gelatin 20% với 5*ml* dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,4*N* và trộn đồng thời 10*ml* dung dịch gelatin 20% với 5*ml* axit clohydric. Ở 25–30° đem đổ cả hai dung dịch lại với nhau, rồi làm nguội thật nhanh bằng cách rót ra một cái bát đã ướp lạnh bằng nước đá. Dung dịch trong suốt điều chế theo phương pháp này bền được khoảng 15*ph*.

2. Vừa khuấy vừa rót từng giọt dung dịch chứa 50*g* $Na_2S_2O_3.5H_2O$ trong 30*ml* nước vào 70*g* H_2SO_4 (t.l. riêng 1,83) đã ướp lạnh bằng nước đá. Thêm 30–35*ml* nước vào khối đặc sệt vừa thu được, sau đó đun nóng trên nồi cách thủy khoảng 10–15*ph* để đuổi SO_2 tạo thành, khi đó sẽ thu được một chất lỏng trong suốt có màu vàng xám. Sau khi để nguội, đem lọc chất lỏng đó qua bông thủy tinh hay vải gai để tách bỏ những bông lưu huỳnh đi. Nước lọc và sữa lưu huỳnh keo, đậm đặc, có chứa một lượng Na_2SO_4.

Khi đun nóng thì xon sẽ trong suốt và vẩn đục khi để nguội. Các dung dịch loãng khá bền.

LƯU HUỲNH BROMUA

Sulfur bromatum *Sulfur monobromide* *Schwefel bromiir*

S_2Br_2 TLPT 223,964

Tính chất

S_2Br_2 là chất lỏng nặng như dầu, màu đỏ t.l. riêng 2,64 không làm ướt thủy tinh (giống như thủy ngân). T chảy –46°, T sôi 54° ở áp suất 0,18*mmHg*, 58° ở 0,22*mmHg*, 200–210° áp suất thường (có phân hủy). Mùi giống mùi S_2Cl_2. Khác với S_2Cl_2, nó hầu như không hòa tan lưu huỳnh. Bị phân hủy tức khắc bằng nước cho thoát ra S.

Điều chế

Bỏ vào một ống thủy tinh 24*g* lưu huỳnh tinh khiết (kết tinh lại từ CS_2) và một ống nghiệm hở chứa 19*ml* brom tinh khiết. Sau đó đem hàn ống thủy tinh lại. Sau khi hàn người ta đặt ống thủy tinh vào một bao bảo vệ (làm bằng một ống đoạn dẫn nước đường kính 25–30*mm*) rồi đun nóng khoảng 2 giờ trên nồi cách thủy *(trong tủ hút)*. Sau khi để nguội, người ta mở ống rồi kết chân không, chất lỏng thu được trong một dụng cụ hoàn toàn khô, có mài nhám. Thu phần chất ngưng có T sôi 57–58° ở 0,22*mmHg*. Cần nạp ngay tức khắc S_2Br_2 vừa thu được vào trong lọ đậy kín và chặt hoặc vào trong ống gắn kín, vì thành phẩm rất nhạy đối với hơi ẩm của không khí.

LƯU HUỲNH CLORUA

Surfur chloratum *Sulfur monochloride* *Schwefel chlorur*

S_2Cl_2 TLPT 135,046

Tính chất

S_2Cl_2 là chất lỏng tựa như dầu, màu vàng thẫm (ở trạng thái hoàn toàn kết tinh nó không có màu), t.l. riêng 1,68 ở 0°, có mùi ngạt, bốc khói mạnh ngoài không khí. T chảy –80°, T sôi + 138°.(*)

(*) Theo các tài liệu khác, T sôi 137,1°.

Hơi S_2Cl_2 làm chảy nước mắt; S_2Cl_2 hòa tan lưu huỳnh (đến 67%) và iot. Nó trộn lẫn theo tỷ lệ bất kỳ với brom và CS_2. Bị nước phân hủy tức khắc, tạo thành HCl, S và SO_2. khi bão hòa bằng clo ở –25° tạo thành SCl_4, đó là một chất lỏng màu nâu tươi, đông đặc ở –31° và phân hủy ngay từ –15°.

Khi bão hòa bằng clo ở gần 0° sẽ tạo thành SCl_2. đó là chất lỏng màu đỏ có T sôi 59° và dễ dàng bị phân hủy thành S_2Cl_2 và Cl_2.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo các điều kiện kỹ thuật tạm thời của VTT, thành phẩm phải có T sôi 136–138° (ở 760*mmHg*) và d_4^{20} là 1,675–1,680.

Điều chế

Bỏ 30*g* lưu huỳnh vào một bình cổ cong có miệng, rồi đun nóng đến 125–130°. Qua một ống cắm ở miệng, người ta cho một dòng khí clo khô đi qua lưu huỳnh nóng chảy. Ống dẫn khí không được chạm vào bề mặt của lưu huỳnh. Chưng thật nhanh sản phẩm tạo thành và hứng vào một bình thu đã làm lạnh. Chỉ tiến hành phản ứng đến khi tất cả lượng lưu huỳnh chưa bị tiêu thụ hết.

Muốn tinh chế loại bỏ Cl_2 và SCl_2, người ta chưng thành phẩm trên cột cất phân đoạn, thu phần ngưng ở gần 138°. Hiệu suất 97% theo lượng S đã tiêu thụ.

LƯU HUỲNH HEXAFLORUA

Sulfur fluoratum *Sulfur hexafluoride* *Schwefel hexafluorid*

SF_6 TLPT 146,05

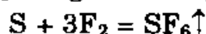
Tính chất

SF_6 là chất khí không màu. Ở điều kiện thường 1*l* khí nặng 6,5*g*. T chảy –50 ± 0,5° (dưới áp suất). T thăng hoa –63,8°. Ít tan trong nước (1,47*ml* trong 100*ml* nước ở 0°).

SF_6 cực kỳ trơ: không tác dụng với axit và kiềm (ngay cả kiềm nóng chảy).

Điều chế

Có thể điều chế SF_6 bằng cách tổng hợp trực tiếp:



$$S + 3F_2 = SF_6\uparrow$$

Ống phản ứng bằng đồng được nối với bình thu, bình này được làm nguội đến 40°. Cho lưu huỳnh nghiền nhỏ vào trong ống phản ứng rồi cho từ từ *(trong tủ hút)* một dòng flo đi qua với tốc độ 1–3*l/giờ*. Phản ứng tiến hành êm dịu, ngoài SF_6 ra còn tạo thành các florua thấp hơn của lưu huỳnh chúng cũng ngưng tụ vào trong bình thu.

Để tinh chế người ta giữ SF_6 từ một đến hai ngày trong gazomet ở trên dung dịch NaOH 5%. Sau đó cho khí đi qua cột đựng $CaCl_2$ nóng chảy và qua ống hình chữ *U* đựng P_2O_5, rồi cho ngưng tụ vào bình thu đạ được làm lạnh bằng không khí lỏng.

MAGIÊ AXETAT

Magnesium *Magnesium acetate* *Magnesium acetat*

$Mg(CH_3COO)_2 .4H_2O$ TLPT 146,05

Tính chất

$Mg(CH_3COO)_2 .4H_2O$ là những tinh thể đơn tà không màu, có t.l. riêng 1,454 (khan: 1,420). Ngoài không khí ẩm, cháy rữa, trong bình hút ẩm chứa H_2SO_4 thì lên hoa. Ở 100° bị khan hóa.

Bảng 221–*Độ tan $Mg(CH_3COO)_2$ trong nước*

t°C	$Mg(CH_3COO)_2$ %	t°C	$Mg(CH_3COO)_2$ %
	36,2	35	41,78
9	37,97	45	44,76
24,9	36,61	55	49,46

Bảng 222 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $Mg(CH_3COO)_2$*

$Mg(CH_3COO)_2$ %	d_4^{20}	$Mg(CH_3COO)_2$ %	d_4^{20}	$Mg(CH_3COO)_2$ %	d_4^{20}
1	1,0038	7	1,0264	25	1,0954
2	1,0076	8	1,0302	30	1,1145
3	1,0113	9	1,0339	35	1,1346
4	1,0151	10	1,0377	40	1,1559
5	1,0188	15	1,0566	45	1,1782
6	1,0226	20	1,0762	50	1,2015

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BHC 3323–52 thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99% $Mg(CH_3COO)_2 .4H_2O$, thành phẩm *tinh khiết* chứa ít nhất 96%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Mg(CH_3COO)_2 .4H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,001	0,003
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001	0,002
Sắt (Fe)	0,0005	0,002
Canxi (Ca)	0,02	0,04
Photphat (PO_4)	0,001	0,002

Điều chế

Điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* bằng cách pha loãng 90*ml* Ch_3COOH 80% với một thể tích nước gấp đôi, đun đến 60–80° và thêm dần $MgCO_3$ *t.k.p.t* (gần 60*g*) vào đến khi CO_2 ngưng thoát ra. Đun cách thủy dung dịch 15–20*ph*, rồi lọc hút khí còn nóng. Thêm 3*ml* CH_3COOH vào nước lọc và làm bay hơi đến khi dung dịch nóng có t.l. riêng 1,25–1,26. Muốn dễ dàng kết tinh, điều quan trọng là phải đạt được đúng nồng độ đó. Sau khi để nguội, lọc hút lấy các tinh thể, chuyển vào lọ gắn parafin vào nút. Lượng thu được gần 100*g*.

MAGIÊ CACBONAT

A. Magiê cacbonat tiêu chuẩn

Magnesium carbonicum	*Magiê cacbonat carbonate*	*Magnesium carbonat*

$MgCO_3. 3H_2O$ TLPT 138,38

Tính chất

$MgCO_3.3H_2O$ là những hình kim nhỏ óng ánh, t.l. riêng 3,04, vón thành viên hay cục nhỏ, lên hoa chậm để ngoài không khí. Mất nước và CO_2 khi đun đến 100°, cũng mất CO_2 khi đun sôi muối với nước. Tan ít trong nước ($1,1.10^{-2}\%$; $TT = 1,0.10^{-5}$ ở 25°).

Điều chế

Thổi CO_2 khô tinh khiết trên mặt magiê cacbonat bazơ (xem dưới đây) đun tới 150–220°. Phản ứng tiến hành đến khi nào bột xốp trắng tạo ra có trọng lượng không đổi. Để nguội trong dòng CO_2.

B. Magiê cacbonat bazơ

Magnesia alba	*magnesium carbonate basic*	*Magnesium carbonat basisch*

Tính chất

Magiê cacbonat bazơ (thành phần gần đúng $Mg(OH)_2.4MgCO_3.6H_2O$) là bột nhẹ màu trắng, thường vón thành những cục nghiền nhỏ. Hầu như không tan trong nước (0,02% ở 15°). Tan trong dung dịch các muối amoni.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 6419–52, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa 40,0–44,5%; MgO, thành phẩm *tinh khiết* chứa 39,5–44,5; lượng hao hụt đi khi nung phải tương ứng là 60,055,5% và 60,5–55,5%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm magiê cacbonat bazơ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,5	0,75
Tạp chất không tan trong HCl	0,01	0,03
Lưu huỳnh tổng cộng (qui ra SO_4)	0,01	0,05
Clorua (Cl)	0,005	0,01
Photphat (PO_4)	0,002	0,005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001	0,005
Sắt (Fe)	0,002	0,005
Asen (As)	0,0001	0,002
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,1	0,2

Ngoài ra phải tiến hành kiểm tra độ tan trong axetic của thành phẩm. Muốn vậy, hòa tan 2 ± 0,01*g* thành phẩm trong 20*ml* axit axetic 30%, được phải trong suốt.

Điều chế

1. Hòa tan 600–650*g* $MgCl_2.6H_2O$ (*kỹ thuật*) vào 2*l* nước nóng, thêm 10*ml* NH_4OH (t.l. riêng 0,91), đun nóng, để yên và lọc.

Mặt khác, hòa tan 300*g* Na_2CO_3 (*kỹ thuật*) vào 1750*ml* nước nóng, thêm 10–12*ml* NaOH 40%, đun sôi, để yên và lọc. Nước lọc đem đun nóng đến (60°) cho đến khi kết tủa hoàn toàn (mẫu thử lỏng lọc ra phải không tạo kết tủa cả với $BaCl_2$ cũng như với Na_2CO_3).

Lọc hút kết tủa, rửa với nước đến hết Cl^- (chỉ cho phép vẩn đục rất ít khi thử với $AgNO_3$) và làm khô ở 70°, trong chân không thì tốt hơn.

2. Thành phẩm loại dùng làm *chất phát quang* được điều chế tương tự như phương pháp điều chế $CaCO_3$ loại dùng làm chất phát quang.

MAGIÊ CLORUA

Magnesium chloratum Magnesium chloride Magnesium chlorid

$MgOl_2.6H_2O$	TLPT	203,33
$MgCl_2$	TLPT	95,23

Tính chất

$MgOl_2.6H_2O$ là những tinh thể hình kim hay hình trụ, t.l. riêng 1,56, vị mặn chát, rất dễ tan trong nước và rượu. Khi đun nóng sẽ mất nước đồng thời với HCl, để lại MgO. T chảy 117,5°, T hủy 151°. Muối đó hết sức háo ẩm, nên phải đựng trong các lọ nút kín.

$MgCl_2$ khan là những thỏi óng ánh như xà cừ, t.l. riêng 2,32, tan trong nước (phát nhiệt mạnh) và trong rượu. Thăng hoa khi bị nung nóng đến sáng trắng trong khí quyển hydro. Bốc khói và chảy rữa ngoài không khí ẩm.

Bảng 223 – *Độ tan $MgCl_2$ trong nước*

t°C	$MgCl_2$ %	t°C	$MgCl_2$ %
10	11,1	80	39,7
0	34,5	100	42,2
+10	34,8	116,7	46,1
20	35,3	152,6	49,0
40	36,5	181,5	55,8
60	37,9	186	56,1

Bảng 224 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $MaCl_2$*

$MgCl_2$ %	d_4^{20}	$MgCl_2$ %	d_4^{20}
2	1,0146	18	1,1523
4	1,0311	20	1,1706
6	1,0478	22	1,1897
8	1,0646	24	1,2088
10	1,0816	26	1,2285
12	1,0989	28	1,2487
14	1,1164	30	1,2688
16	1,1342		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $MgOl_2.6H_2O$ (Theo TCQG 4209–48) là (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,003	0,005	0,01
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01	0,02
Bari (Ba)	0,002	0,002	0,005
Canxi (Ca)	0,05	0,05	0,1
Photphat (PO_4)	0,0005	0,001	0,002
Sắt (Fe)	0,0002	0,0005	0,001
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0002	0,0005	0,001
Asen (As)	0,00005	0,0001	0,0002
Muối amoni (NH_4)	0,005	0,01	0,02

Phải tiến hành kiểm tra những tạp chất không tan trong rượu 90% trong thành phẩm.

Điều chế

Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta khuấy 100*g* magiesit kỹ thuật(*) với 100*ml* nước và từ từ rót vào hỗn hợp đó 420*ml* axit clohydric có t.l. riêng 1,19. Sau khi thêm toàn bộ axit thì chất lỏng phải có phản ứng kiềm yếu với phenolphtalein nếu không, cần thêm một ít magnesit nữa. Thêm vào dung dịch 0,5*ml* H_2SO_4 và 20*ml* nước hydro sunfua và để cách đêm.

Ngày hôm sau, lọc dung dịch và dùng NH_4CNS kiểm tra Fe^{3+} trong nước lọc. Nếu có Fe^{3+} thì còn thêm 1–2*g* magiesit nữa, trộn đều để yên vài giờ.

Dung dịch đã sạch Fe^{3+} được đun sôi và thâm 7–12*ml* dung dịch $BaCl_2$, 10% kết tủa SO_4^{2-}. Sau khi đun sôi nửa giờ kiểm tra xem trong mẫu thử nước lọc có còn Ba^{2+} và SO_4^{2-} không, nếu cần thì thêm magiesit hay $BaCl_2$ nữa. Để yên và lọc. Trung hòa nước lọc bằng axit clohydric (*tinh khiết*) đến phản ứng trung tính với quỳ, làm bay hơi đến t.l. riêng 1,33–1,35 (ở 80–90°), lọc và làm nguội. Lọc hút lấy các tinh thể $MgOl_2.6H_2O$ và bỏ vào lọ có nút nhám. Thu được 140–160*g* (45–55%). Khi làm bay hơi các dung dịch cái sẽ thu được thành phẩm kém tinh khiết hơn.

MAGIÊ NITRAT

Magnesium nitricum *Magnesium nitrate* *Magnesium nitrat*

$Mg(NO_3)_2.6H_2O$ TLPT 256,43

Tính chất

$Mg(NO_3)_2.6H_2O$ là những tinh thể đơn tà không màu, có t.l. riêng 1,64. dễ tan trong nước và rượu.

(*) Có thể thay megnesit bằng magiê axyt hay magiê cacbonat.

Bảng 225 – *Độ tan $Mg(NO_3)_2$ trong nước*

t°C	$Mg(NO_3)_2$ %	t°C	$Mg(NO_3)_2$ %
15	40,4	50	45,8
25	42,1	75	50,3
40	44,1	80	51,5

Bảng 226 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $Mg(NO_3)_2$*

$Mg(NO_3)_2$ %	d_4^{20}	$Mg(NO_3)_2$ %	d_4^{20}	$Mg(NO_3)_2$ %	d_4^{20}
2	1,0132	10	1,0762	18	1,1449
4	1,0285	12	1,0928	20	1,1630
6	1,0441	14	1,1098	22	1,1815
8	1,0600	16	1,1272	24	1,2004

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT BHC 2926–51, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99% $Mg(NO_3)_2.6H_2O$, thành phẩm *tinh khiết* chứa ít nhất 98%. Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Sunfat (SO_4)	0,1	0,02
Clorua (Cl)	0,0005	0,001
Sắt (Fe)	0,0005	0,001
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,002
Asen (As)	0,0001	0,0002
Photpho (PO_4)	0,001	0,002
Bari (Ba)	0,005	0,01
Canxi (Ca)	0,05	0,1

Ngoài ra, phải tiến hành kiểm tra các chất không tan trong rượu, trong thành phẩm. Cân 5g thành phẩm với độ chính xác

tới 0,01*g* và đem hòa tan trong 50*ml* rượu 96%. Thành phẩm *t.k.p.t* phải tạo ra dung dịch trong suốt, còn đối với thành phẩm *tinh khiết* hơi đục cũng được.

Bị chú: Thành phẩm được kiểm tra như vậy chứa không đến 1% $KNO_3 + NaNO_3$.

Điều chế

Hòa tan 200*g* MgO kỹ thuật thành từng lượng nhỏ vào 700*ml* HNO_3 (t.l. riêng 1,4) (phải còn lại một phần MgO không hòa tan). Thêm 20*ml* nước dihydro sunfua, đun nhẹ và lọc. Dùng HNO_3 tinh khiết axit hóa nước lọc một ít và làm bay hơi đến khi tạo ra váng tinh thể. Sau khi để nguội lọc hút lấy các tinh thể $Mg(NO_3)_2$. $6H_2O$ (lượng thu được 600*g*) và kết tinh lại vài lần nữa với nước.

MAGIÊ AXYT

Magnesium oxydatum *Magnesium oxide* *Magnesium oxyd*
Magnesium usta

MgO TLPT 40,32

Tính chất

MgO là bột xốp và trắng như tuyết, có t.l. riêng 3,19–3,71 (tùy theo nhiệt độ điều chế). T chảy cao hơn 2500°, T sôi 2800°. Hầu như không tan trong nước ($8,4.10^{-4}$% ở 18°); hút dần hơi ẩm và CO_2 của không khí. Không khí được làm khô trên MgO, chứa 0,008*mg* H_2O trong 1*l* ở 25°. Trộn với 10–12 phần nước thì sau một thời gain sẽ chuyển thành một khối $Mg(OH)_2$ giống như cháo đặc.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4526–48, lượng các thành phẩm *t.k.p.t* và *tinh khiết* hao hụt khi nung tối đa là 10%. Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm MgO là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong axit clohydric	0,03	0,1
Chất không tan trong nước	0,5	0,75

Clorua (Cl)	0,02	0,05
Lưu huỳnh, tính chung từ SO_4^{2-}, SO_3^{2-} $S_2O_3^{2-}$, và S^{2-} (qui ra SO_4^{2-})	0,02	0,2
Axit silic và những chất bị amoniac kết tủa	0,05	0,1
Sắt (Fe)	0,005	0,01
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,005	0,01
Bari (Ba)	0,003	0,005

Bị chú: Thành phẩm chứa tối đa 0,005% SO_4 có tên là *"magiê" oxyt cho phân tích, không lẫn lưu huỳnh.*

Điều chế

1. Điều chế MgO hạng *t.k.p.t* và *"không lẫn lưu huỳnh"*, người ta dùng $MgCl_2$. $6H_2O$ *tinh khiết* và Na_2CO_3. $10H_2O$ (*t.k.p.t*) làm nguyên liệu.

Hòa tan 150*g* $MgCl_2.6H_2O$ vào 300*ml* nước, thêm 1*g*MgO, đun nóng ở 70–75° trong vòng 1–2 giờ, khuấy đều, rồi để yên và lọc. Đun nóng nước lọc đến 80–85°, rót vào đó dung dịch lạnh đã lọc chứa 250*g* Na_2CO_3. $10H_2O$ trong 700*ml* nước thành một dòng nhỏ. Khi dung dịch bắt đầu có phản ứng kiềm yếu với phenolphtalein thì thôi rót Na_2Co_3, đun nóng 30*ph* và gạn. Trộn kết tủa với 400*ml* nước nóng trong vòng 10*ph* và lại gạn. Lọc hút lấy cacbonat bazơ, rồi chuyển trở lại vào cốc mà vừa rồi đã kết tủa ở đó, thêm 200*ml* nước nóng và lại tiếp tục tiến hành gạn từ tám đến chín lần nữa (điều quan trọng là bốn lần rửa đầu phải càng nhanh càng tốt để SO_4^{2-} không bị kéo vào kết tủa, nếu không tuân theo điều kiện đó thì không thu được thành phẩm chứa ít hơn 0,01% SO_4^{2-}). Lọc hút lấy kết tủa, rửa lần nữa với 200*ml* nước nóng và sấy khô ở 110–120°, thỉnh thoảng phải trộn đều. Nung cacbonat thu được (100–110*g*) trong chén samôt ở 660–750° trong vòng 4–5 giờ. Khi nguội đem tán sản phẩm thành bột và rửa lại từ hai đến ba lần (mỗi lần 300*ml* nước), không đợi lắng hoàn toàn, vì các hạt nhỏ MgO nằm lại lâu trong trạng thái lơ lửng.

Lọc hút kết tủa, rửa với 100*ml* nước và sấy khô ở 120–150° trong vòng 4 giờ. Thu được 25–26*g* (gần 90%).

2. Có thể điều chế loại thành phẩm dùng làm chất phát quang bằng cách nung loại $MgCO_3$ dùng làm chất phát quang trong cuvet thạch anh hoặc chén platin.

MAGIÊ PECLORAT

(Anhydrom)

Magnesium perchloratum	*Magnesium Perchloate*	*Magnesium perchlorate*

$Mg(ClO_4)_2$ TLPT 223,23

$Mg(ClO_4)_2 . 6H_2O$ TLPT 331,33

Tính chất

$Mg(ClO_4)_2$ khan là một khối xốp màu trắng, có t.l. riêng 2,6, hút hơi ẩm hết sức mạnh, khi thấm nước sẽ phát nhiệt và kêu xèo xèo như P_2O_5. được dùng làm chất hút ẩm hảo hạng. Áp suất hơi nước trên $Mg(ClO_4)_2$ bằng 0,000*mmHg*. Muối đó có khả năng hút một lượng nước tới 60% trọng lượng của nó, vì thế và cũng về mặt đó, magiê peclorat có ưu điểm hơn P_2O_5.

Vì nó là một chất trung tính, nên tiện lợi trong việc làm khô các khí (*) (H_2, O_2, Cl_2, HCl, CO_2, NH_3 H_2S và v.v...) và các chất lỏng hữu cơ. $Mg(ClO_4)_2 . 6H_2O$ là những tinh thể hình kim, có t.l. riêng 1,97.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT BHC 3139–54, thành phẩm hạng *tinh khiết* phải thỏa ãn các điều kiện sau đây:

1. *dạng bề ngoài:* hạt hay bột màu trắng (hơi giống như sáp cũng được);

2. *hàm lượng* $Mg(ClO_4)_2$ ít nhất 82%;

(*) Việc làm khô hoàn hảo nhất vơi tốc độ khí không lớn quá 5l/giờ

3. *độ axit* (qui ra $HClO_4$) hoặc ***độ kiềm*** (qui ra $Mg(OH)_2$) tối đa là 0,05%;

4. *thành phẩm hạt:* cần còn lại trên rây có cỡ lỗ 1*mm* ít nhất là 80%; cặn còn lại trên rây cỡ lỗ 3*mm* tối đa là 2%.

Điều chế

Thêm dần MgO (*t.k.h.h*) vào cốc chứa $HClO_4$ 30% (*t.k.h.h*) cho đến khi bão hòa, lọc bỏ lượng dư MgO qua phễu thủy tinh đáy xốp và sau khi trung hòa $HClO_4$ bằng dung dịch kiềm cho đến khi phản ứng axit yếu với congo đỏ, làm bay hơi dung dịch cho đến khi bắt đầu kết tinh và làm nguội. Lọc hút lấy những tinh thể hình kim trên phễu không có giấy lọc rồi đem hòa tan trong nước nóng và lại làm bay hơi đến có váng tinh thể. Bằng cách đó, còn thu được một lượng muối nữa từ các dung dịch cái.

Đem đun nóng $Mg(ClO_4)_2$. $6H_2O$ thu được trong chén sứ đặt trên bếp điện. Ở 145–247°, các tinh thể nóng chảy trong nước kết tinh: khi đuổi hết nước đến đâu thì chất lỏng đông đặc thành khối xốp trihydrat $Mg(ClO_4)_2$. $3H_2O$, đến đó; lúc này, nhất thiết phải trộn mạnh thành phẩm. Rồi nâng nhiệt đến 170–200° (nhưng không quá 230°), khi đó trihydrat nóng chảy; đun muối ở nhiệt độ đó 1–2 giờ.

Sau khi để nguội, nghiền nhỏ muối đến cỡ hạt 3–4*mm* và bỏ vào bình cầu đáy tròn nối với bơm, hút mạnh, hút bằng dầu, giảm áp suất xuống còn gần 0,1*mmHg*. Giữa bình cầu và bơm có lắp ống làm khô chứa $CaCl_2$. cho bơm chạy, đun nóng bình cầu 2–3 giờ ở 170° và 3 giờ ở 220–240°.

Nếu đựng thành phẩm trong các lọ nút chất, hoặc tốt hơn nữa trong các ampun hàn kín.

Để tái sinh $Mg(ClO_4)_2$ sau khi dùng làm khô, thì đem khan hóa nó trong chân không, như đã nói trên.

MAGIÊ PEROXYT

Magnesium peroxydatum	*Magnesium*	*Magnesium*
Magnesium perhydrol	*peroxide*	*peroxyd*

MgO_2 TLPT 56,32

Tính chất

MgO_2 là chất bột trắng xốp. T.l. riêng 0,615. Tan ít trong nước. Khá bền trong khí quyển khô và có thể đun nóng không phân hủy tới 150°. Để ngoài không khí ẩm bị phân hủy giải phóng oxy.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BHC 2929–51, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 25% MgO_2, thành phẩm *tinh khiết* chứa ít nhất 20%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm MgO_2 là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong axit clohydric	0,03	0,03
Clorua (Cl)	0,01	0,05
Sunfat (SO_4)	0,02	0,1
Sắt (Fe)	0,003	0,01
Kim loại nặng nhóm H_2S	0,002	0,005

Điều chế

1. Hòa tan 240*g* $MgCl_2.6H_2O$ (*tinh khiết*) vào 200*ml* nước, làm lạnh đến 5° rồi vừa khuấy đều vừa thêm dần vào đó 80*g* Na_2O_2; nhiệt độ khi phản ứng phải không tăng quá 8°. Sau khi thêm toàn bộ lượng Na_2O_2, tiếp tục khuấy nửa giờ nữa và thêm 40*ml* rượu. Sau 1 giờ lọc hút lấy kết tủa thoát ra và làm khô ở 50–60°.

Nên nghiền cặn khô trong cối và sau thấm 70*ml* dung dịch $MgCl_2$ có t.l. riêng 1,1 thì rửa với nước đến khi hết ion clo. Làm khô cặn ở 50–60°. Hiệu suất 85%.

2. Rót 330*ml* hydro peroxyt vào cốc có đũa khuấy và thêm dần 100*g* MgO khô (*t.k.p.t*) ở nhiệt độ không quá 30° (*làm lạnh*).

Khuấy cho đến khi hàm lượng H_2O_2 trong nước lọc ~ 1% (2 giờ), lọc ép kết tủa lại và nạp vào cuvet thủy tinh thành một lớp 20–30*mm*. Làm khô ở 60–70°, thỉnh thoảng đảo lên, cho đến khi đạt tới trạng thái tán nhỏ. Lượng thu được 150*g* (40–45% theo lý thuyết tính từ H_2O_2). Khi để lâu, thành phẩm bị phân hủy, tháng đầu mất ~ 4% MgO, mỗi tháng sau mất 1%.

MAGIÊ SUNFAT

Magnesium sulfuricum — *Magnesium sulfate, Epsom salt* — *Magnesium sulfat, Epsomsalz Bittersalz*

$MgSO_4.7H_2O$ TLPT 246,50

Tính chất

$MgSO_4.7H_2O$ là những tinh thể trong suốt hình lăng trụ, t.l. riêng 1,68, có vị mặn chát, dễ lên hoa khi để ngoài không khí. Khi phân hủy hydrat, sẽ tạo ra những hydrat tinh thể chứa 6; 2,5; 2;1 và 0,5 phân tử nước. $MgSO_4.7H_2O$ dễ tan trong nước, không tan trong rượu. $MgSO_4$ khan là bột trắng, t.l. riêng 2,61.

Bảng 227 – *Độ tan $MgSO_4$ trong nước*

t°C	$MgSO_4$ %	t°C	$MgSO_4$ %	t°C	$MgSO_4$ %
0	21,2	40	31,3	80	39,1
5	22,6	45	32,4	85	39,9
10	23,9	50	33,4	90	40,8
15	25,3	55	34,5	95	41,6
20	26,6	60	35,5	100	42,5
25	27,8	65	36,4	105	43,2
30	29,0	70	37,4	108,4	43,8
35	30,2	75	38,2		

Bảng 228 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $MgSO_4$*

$MgSO_4$ %	d_4^{20}	$MgSO_4$ %	d_4^{20}	$MgSO_4$ %	d_4^{20}
2	1,0186	10	1,1034	18	1,1955
4	1,0392	12	1,1256	20	1,2198
6	1,0602	14	1,1484	22	1,2447
8	1,0816	16	1,1717	24	1,2701

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4523–48, thành phẩm phải chứa ít nhất 99% $MgSO_4.7H_2O$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $MgSO_4.7H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,002	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,001	0,002	0,005
Photphat (PO_4)	0,001	0,002	0,005
Sắt (Fe)	0,0005	0,001	0,002
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0002	0,0005	0,001
Canxi (Ca)	0,01	0,02	0,05
Asen (As)	0,00005	0,0001	0,0002

Điều chế

1. Cách điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* như sau: vừa thêm magiesit kỹ thuật (hay MgO) vào H_2SO_4 30% vừa khuấy mạnh cho đến khi chất lỏng không sủi bọt lên nữa. Mẫu thử lỏng sau khi lọc phải không tạo màu đỏ với NH_4CNS, trong trường hợp ngược lại thì thêm MgO nữa. Lọc dung dịch và để nguội cho kết tinh. Ngày hôm sau, lọc hút các tinh thể thoát ra, rửa với một ít nước ướp đá và đem kết tinh lại.

$MgSO_4$ khan được điều chế bằng cách đun cẩn thận muối tinh thể đến 238°.

2. Có thể tinh chế dung dịch $MgSO_4$ khỏi Ni, Co, Fe, Zn, Cu bằng cách kết tủa các tạp chất khi cho tác dụng với $Mg(OH)_2$ vừa mới được kết tủa.

Magiê hydroxyt được điều chế bằng cách cho natri hydroxyt tác dụng với dung dịch chứa 2*g* $MgSO_4.7H_2O$; tiến hành kết tủa trong cốc bằng polyetylen. Cho kết tủa $Mg(OH)_2$ đã rửa sạch vào dung dịch đang sôi chứa 200–240*g* $MgSO_4.7H_2O$ (*t.k.p.t*), lắc mạnh hỗn hợp 30*ph*, để yên một ngày đêm, sau đó hút lấy dung dịch trong suốt bằng cách xi phông.

Hàm lượng các tạp chất Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, và Cu^{2+} trong dung dịch $MgSo_4$ thu được nhỏ hơn $10^{-6} - 10^{-7}\%$.

MANGAN (II) CACBONAT

Maganum carbonicum	*Manganese carbonate* *Manganous carbonate*	*Mangana carbonat*

$MnCO_3$ TLPT 114,95

Tính chất

$MnCO_3$ là chất bột trắng mịn như lông tơ, hầu như không tan trong nước (độ tan $1,33.10^{-4}\%$. $TT = 1.10^{-10}$ ở 25°). Ngoài không khí nó bền khi khô ráo, còn khi ẩm ướt thì dễ bị oxy hóa và thẫm lại do tạo nên Mn_2O_3. bị thủy phân trong nước sôi.

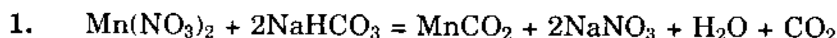
Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 7205–54, thành phẩm *t.k* phải chứa 44–48% Mn.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $MnCO_3$ hạng *t.k* là (%):

Chất không tan trong axit	0,03
Clorua (Cl)	0,01
Sunfat (SO_4)	0,02
Sắt (Fe)	0,01
Kẽm (Zn)	0,05
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,005
Chất không bị kết tủa với $(NH_4)_2S$ (dưới dạng sunfat)	2,5
Nitơ tổng cộng	0,1

Điều chế



1. $Mn(NO_3)_2 + 2NaHCO_3 = MnCO_2 + 2NaNO_3 + H_2O + CO_2$

Muốn điều chế thành phẩm thuốc thử người ta rót từng tia nhỏ dung dịch $Mn(NO_3)_2$ 10% (*t.k.p.t*) đun nóng đến 50° vào dung dịch 10% chứa lượng tương đương $NaHCO_3$ (*t.k.p.t*). khuấy hỗn hợp, bão hòa bằng CO_2 vào kết tủa. Cứ như vậy, người ta rửa loại hết $NaNO_3$.

Lọc kết tủa và sấy khô trong dòng CO_2 ở 70–80°.

2. Muốn điều chế muối bazơ gần tương ứng với công thức $MnCO_3 . 6Mn(OH)_2.5H_2O$, người ta trộn thứ tự 50*g* bột MnO_2, 14*ml* H_2SO_4 (t.l. riêng 1,84), và 12*ml* dung dịch glucoza có t.l. riêng 1,26. Mở máy khuấy và đun nóng đến 60°. Sau đó phản ứng tự diễn ra và dung dịch nóng lên khá nhiều. Khi nhiệt độ giảm xuống đến 60° thì để yên dung dịch, lọc và thêm 1*g* MnO_2 đã nhào với nước thành bột nhão và vừa đun nóng đến 50–60° vừa kiểm tra sự kết tủa hoàn toàn của sắt (mẫu thử nước lọc khi lắc với NH_4CNS và 1*ml* rượu izoamylic phải không làm cho lớp rượu có màu đỏ).

Để yên hỗn hợp và lọc trực tiếp vào dung dịch ấm (35–40°), gồm 40*g* Na_2CO_3 trong 200*ml* nước. Chất lỏng phải có phản ứng kiềm. Rửa gạn kết tủa bằng nước ấm từ năm đến sáu lần, sau đó lọc hút và rửa rên phễu cho đến khi loại hết SO_4^{2-} và nước rửa không còn phản ứng kiềm. Sấy khô thành phẩm trên giấy da cừu ở 60°.

Khi điều chế $MnCO_3$ từ những muối mangan bằng cách dùng Na_2CO_3 kết tủa, người ta thử được hỗn hợp $MnCO_3$ và $Mn(OH)_2$ do có mặt $Mn(OH)_2$ mà sản phẩm dễ bị oxy hóa và thẫm lại.

MANGAN (II) CLORAU

Manganum chloratum	*Manganese chloride* *Manganous chloride*	*Mangano chlorid*

$MnCl_2 . 4H_2O$ TLPT 197,72

Tính chất

$MnCl_2 . 4H_2O$ là những tinh thể đơn tà đỏ nhạt hút ẩm, có t.l. riêng 1,913, tan trong nước và rượu. Ở 58° mất một phần nước, chuyển thành $MnCl_2 . 2H_2O$. Ở 200–230° muối bị phân hủy một phần, cho HCl thoát ra. Và trở thành Mn_3O_4. tan trong rượu tuyệt đối (2:1), không tan trong ête.

Bảng 229 – *Độ tan $MnCl_2$ trong nước*

t°C	$MnCl_2$ %	t°C	$MnCl_2$ %	t°C	$MnCl_2$ %
0	38,86	30	44,7	80	52,03
8	38,3	35	45,46	90	52,37
20	42,36	50	49,5	100	53,7
25	43,6	60	52,1		

Bảng 230 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $MnCl_2$*

$MnCl_2$ %	d_4^{18}	$MnCl_2$ %	d_4^{18}	$MnCl_2$ %	d_4^{18}
1	1,0069	12	1,1046	22	1,2061
2	1,0153	14	1,1238	24	1,2283
4	1,0324	16	1,1435	26	1,2541
6	1,0498	18	1,1638	28	1,2746
8	1,0676	20	1,1846	30	1,2988
10	1,0859				

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 612–4, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99% $MnCl_2 . 4H_2O$, còn thành phẩm *t.k* ít nhất 98%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $MnCl_2 . 4H_2O$ khác nhau là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Sunfat (SO_4)	0,005	0,02
Kẽm (Zn)	0,02	0,05
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,001
Sắt (Fe)	0,0002	0,001
Kim loại kiềm (dưới dạng sunfat)	0,2	0,5
Bari (Ba)	0,005	0,01

Ngoài ra, phải kiểm tra thành phẩm để bảo đảm không có chất oxy hóa và chất khử.

Lấy 1*g* thành phẩm hòa tan trong 40*ml* nước, axit hóa với 5*ml* H_2SO_4 (t.l. riêng 1,11) thêm vào 1*ml* dung dịch KI 2% không chứa iodat vá 1*ml* dung dịch hồ tinh bột 0,5% vừa pha chế, phải không có màu chàm.

Thêm một giọt dung dịch iot 0,1*N*. Màu tím xuất hiện phải giữ nguyên.

Điều chế

1. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta làm như sau:

thêm từng lượng nhỏ *(trong tủ hút)* 120*g* bột feromangan (chứa gần 75% Mn) vào 350*ml* axit clohydric (t.l. riêng 1,19) trong bát sứ. Khi phản ứng mạnh kết thúc thì thêm vào nước lọc 15*g* bột MnO_2, và khuấy cho đến oxy hóa hoàn toàn Fe^{2+} (thử với $K_3Fe(CN)_6$). Để yên hỗn hợp và lọc hút.

Lấy 1/5 nước lọc để kết tủa thành $MnCO_3$ và dùng nó loại Fe^{3+} trong phần dung dịch còn lại. Sau đó, cô dung dịch, lọc rồi lại cô đến khi xuấn hiện lớp váng liền và kết tinh ở nhiệt độ phòng. Lọc hút tinh thể, sấy khô ở nhiệt độ dưới 40° và chuyển vào bình có nút nhám. Thuốc được 200–220*g*.

2. Muốn điều chế $MnCl_2$ khan, người ta đun nóng tetrahydrat $MnCl_2$. $4H_2O$ trong bát sứ ở 60° để làm khan một phần và chuyển thành $MnCl_2$. $4H_2O$, đồng thời muối bắt đầu nóng chảy trong nước kết tinh.

Cho hydrat vào ống sứ (hay bằng thủy tinh khó nóng chảy) đặt trong lò ống nằm nghiêng, để ở trong tủ hút: đầu ống phía dưới không thò ra khỏi lò quá 3*cm*. Lắp vào nó một cái chén nung bằng đất chịu nóng hay than chì lớn kê trên cái nút gỗ mềm dùng làm bình thu.

Cho khí hydro clorua đi qua ống chẻ ba: một phần vào ống, một phần vào bình thu, rồi đuổi không khí ra khỏi dụng cụ và đun nóng đến 700°. Axit clohydric chảy vào bình thu khoảng nửa giờ. Sau đó thay bình thu và tăng dòng hydro clorau. $MnCl_2$ lỏng từ ống chảy ra và hóa rắn trong bình thu thành khối tinh thể hồng.

Cần nhớ rằng $MnCl_2$ chảy lỏng khác với $MnCl_2$ đã hóa rắn, nó rất nhạy đối với không khí là thứ làm cho thành phẩm thẫm lại. Phải nghiền nhỏ $MnCl_2$ càng nhanh càng tốt ở trong cái cối, đun nóng đến 150°.

MANGAN DIOXIT

Manganum hyperoxydatum	*Manganese dioxide*	*Mangan peroxyd*
	Manganese peroxide	*Mangan dioxyd*
	Pyrolusite	

A. Mangan dioxyt khan

MnO_2 TLPT 86,94

Tính chất

MnO_2 là bột màu đen, tinh chế hay vô định hình, có t.l. riêng 5,03. khi nung quá 350° sẽ chuyển thành Mn_3O_4.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4470–48, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 85% MnO_2 thành phẩm *tinh khiết* chứa ít nhất 72%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm MnO_2 là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong HCl	0,06	0,2
Clorua (Cl)	0,002	0,01
Sunfat (SO_4)	0,05	0,1
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dạng sunfat)	2,0	5,0
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,005	0,01
Sắt (Fe)	0,02	0,1
Tạp chất hữu cơ (C)	0,01	0,01

Điều chế

Tiến hành điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* như sau:

Đun $Mn(NO_3)_2.\ 6H_2O$ (*t.k.p.t*) trong chén sứ cho tới 100° *(trong tủ hút)* và tăng dần nhiệt độ đến 160°. Thu được một khối

bột màu đen. Khi đã nguội, thấm HNO_3 *t.k.p.t,* t.l. riêng 1,34) vào sản phẩm để tạo ra thể cháo lỏng và lại thu đến 160°. Sau khi nguội, lọc, hút khối chất trên phễu đáy thủy tinh xốp, rửa hai lần với HNO_3 (*t.k.p.t*) và lại đun lần nữa với HNO_3 tới 160°.

Khi lọc hút, rửa từ ba đến bốn lần với HNO_3 (t.l. riêng 1,12) và làm khô ở 150 °. Hiệu suất MnO_2 phải tốn gần 4*l* HNO_3 (t.l. riêng 1,34).

B. Mangan dioxyt ngậm nước

$MnO(OH)_2$ hay H_2MNO_3 TLPT 104,96

Tính chất

$MnO(OH)_2$ là chất bột đen hay nâu đen, rất xốp và dây bẩn.

Điều chế



$$2KMnO_4 + 3C_2H_5OH = 3MnO(OH)_2 + 2KOH + 3CH_3CHO$$

Muốn điều chế thành phẩm hạng "*kết tủa, không có lưu huỳnh*", người ta thêm 200*g* rượu vào dung dịch chứa 200*g* $KMnO_4$ (*t.k.p.t*) trong 4*l*. Khi phản ứng kết thúc, thêm vào 25*ml* HNO_3 (*t.k.p.t,* t.l. riêng 1,40) và đun nóng. Gạn rửa với nước cho đến khi lọi hết NO_3 và phơi khô ở 20°.

Nếu thành phẩm còn chứa S thì tán nhỏ, trộn đều với nước, thêm vào 50–70*g* Na_2CO_3 (*t.k.p.t*) đun nóng cho đến sôi đồng thời khuấy liên tục ở nhiệt độ đó trong 30*ph*.

Gạn lấy kết tủa, thêm một ít HNO_3, rồi rửa gạn kết tủa cho đến khi hoàn toàn loại hết SO_4^{2-} và NO_3^-.

Lọc hút kết tủa và phơi khô ở 20°. Thu được 100*g* (99%).

C. Mangan dioxy hoạt tính

Điều chế



1. $2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$

Người ta nhỏ từng giọt, đồng thời khuấy đều, 200*ml* dung dịch $KMnO_4$ 5% vào 250*ml* dung dịch $MnSO_4$ 5% ở 50–60° trong khoảng 2 giờ. Đun nóng hỗn hợp thêm 2 giờ nữa ở 60°, sau đó để yên trong một ngày đêm ở 30–35°. Lọc lấy kết tủa vừa tách ra,

rửa với nước để loại hết SO_4^{2-} và sấy ở 110–120° trong khoảng 8–10*giờ*.

2. Vừa khuấy đều vừa thêm từ từ 675*g* H_2SO_4 93% vào chất huyền phù chứa 150*g* $MnSO_4$ tán nhỏ trong 142*ml* nước. Hạ nhiệt độ xuống 50° và trong khoảng 2*ph*, thêm từng lượng nhỏ 150*g* $KMnO_4$ nghiền nhỏ đồng thời theo dõi để nhiệt độ không cao quá 75°. Sau 10*ph* vừa khuấy vừa đổ hỗn hợp trong cốc vào bình chứa 25*l* nước: trước tiên, rửa gạn kết tủa mangan dioxyt, sau đó rửa trên phễu để loại hết SO_4^{2-}. Sấy khô kết tủa đã rửa sạch trong khoảng 6 giờ bằng cách tăng dần nhiệt độ cho đến 180°.

D. mangan dioxyt keo

Tính chất

Hydroxon MnO_2, là chất lỏng trong suốt, khi loãng có màu nâu vàng sáng, nồng độ càng tăng càng gần đến màu nâu sẫm.

Đa số các chất điện giải (trừ $KMnO_4$) thêm vào nó đều làm tách ra những bông $MnO_2.H_2O$.

Điều chế



$$2KMnO_4 + 3H_2O_2 = 2H_2MnO_3 + 2KOH + 3O_2$$

Muốn điều chế MnO_2 keo, người ta thêm H_2O_2 (nồng độ không lớn hơn 30%) vào dung dịch $KMnO_4$ (nồng độ không lớn hơn 1,6%) cho đến khi màu tím biến mất và xuất hiện màu nâu của chất keo.

Để thử, người ta lấy một mẫu chất lỏng, làm đông tụ MnO_2 bằng cách thêm vào vài giọt dung dịch NaCl và đun nóng; khi đó, màu nâu của chất keo mất đi, và màu tím của $KMnO_4$ chưa phản ứng hiện ra rõ ràng.

Để tránh KOH tạo thành trong phản ứng đem thẩm tích dung dịch, tốt hơn cả là bằng nước tinh khiết đặc biệt ("nước để đo độ dẫn điện"). Trong thời gian thẩm tích, người ta thử độ kiềm của hydroxon và nước khuếch tán. Sau khi nước trở thành trung tính với phenolphtalein, người ta tiếp tục thẩm tích, đồng thời thỉnh thoảng lại đo độ dẫn điện riêng của dung dịch cho

đến khi nó ngừng giảm mới thôi. Lúc đó sẽ thu được chất keo rất tinh khiết. Tất cả dụng cụ thủy tinh dùng để điều chế và đựng chất keo phải hấp cho hoàn toàn tinh khiết.

MANGAN NITRAT

Manganum nitricum	*Manganese nitrate* *Manganous nitrate*	*Mangan nitrat*

$Mn(NO_3)_2.6H_2O$ TLPT 287,05

Tính chất

$Mn(NO_3)_2.6H_2O$ là những lăng trụ hình kim dài màu hồng nhạt, t.l. riêng 1,82, dễ tan trong nước và rượu. Ở 160–200° phân hủy tạo ra MnO_2.

Bảng 231 – *Độ tan $Mn(NO_3)_2$ trong nước*

t°C	$Mn(NO_3)_2$ %	t°C	$Mn(NO_3)_2$ %
–16	45,5	23,5	64,6
0	50,5	27	65,6
11	54,6	30	67,6
25,8	62,4	35,5	76,8

Bảng 232 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $Mn(NO_3)_2$*

$Mn(NO_3)_2$ %	d_4^{18}	$Mn(NO_3)_2$ %	d_4^{18}	$Mn(NO_3)_2$ %	d_4^{18}
1	1,0063	14	1,1149	28	1,2557
2	1,0140	16	1,1333	30	1,2781
4	1,0298	18	1,15222	35	1,3367
6	1,0459	20	1,1717	40	1,3993
8	1,0624	22	1,1918	45	1,4663
10	1,0794	24	1,2125	50	1,5378
12	1,0969	26	1,2338	55	1,6146

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 6203–52, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99% $Mn(NO_3)_2 . 6H_2O$ thành phẩm *tinh khiết* chứa ít nhất 97,5%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Mn(NO_3)_2 . 6H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,001	0,002
Sunfat (SO_4)	0,01	0,04
Sắt (Fe)	0,005	0,001
Kẽm (Zn)	0,02	0,05
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,001
Chất không bị $(NH_4)_2S$ kết tủa (dạng sunfat)	0,1	0,25

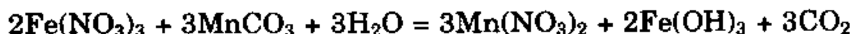
Điều chế

1. Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* thêm dần 100*g* $MnCO_3$ vào 200*ml* HNO_3 (*t.k.h.h*, t.l. riêng 1,2); phải còn lại một phần muối mangan không tan. Lọc $Fe(OH)_3$ thoát ra, oxit hóa bằng HNO_3 nhẹ rồi làm bay hơi dung dịch ở 60–70°. Cho bay hơ đến khi để nguội mẫu thử thì chất lỏng kết tinh. Để dung dịch cách đêm ở chỗ lạnh, lọc hút các tinh thể và bỏ vào lọ có nút nhám. Hiệu suất 70%.

Dung dịch cái đem cho bay hơi còn giải phóng một lượng lớn tinh thể nữa.

2. Để điều chế các thành phẩm hạng *t.k.h.h* người ta dùng phương pháp sau đây:

Thêm dần 1*kg* feromangan (76% Mn) đã nghiền nhỏ vào 5*l* HNO_3 (t.l. riêng 1,2); khi các nitơ oxyt không thoát ra nữa thì đun nóng và lọc. Thêm $(NH_4)_2CO_3$ vào 1*l* nước lọc cho đến khi phản ứng kiềm yếu và lọc hỗn hợp $Fe(OH)_3$ và $MnCO_3$ thoát ra rồi rửa kỹ. Sau đó cho bột nhão thu được trộn vào 4*l* dung dịch còn lại và đun hỗn hợp nửa giờ ở 90–95°. Khi đó Fe^{3+} hoàn toàn kết tủa thành $Fe(OH)_3$:



$$2Fe(NO_3)_3 + 3MnCO_3 + 3H_2O = 3Mn(NO_3)_2 + 2Fe(OH)_3 + 3CO_2$$

Sau khi lọc(*) axit hóa dung dịch bằng HNO_3 (*tinh khiết*), làm bay hơi ở nhiệt độ không quá 70° cho tới t.l. riêng 1,63–1,65 (ở 40°) và để nguội. Những tinh thể thường dễ tạo ra $Mn(NO_3)_2 . 6H_2O$, sẽ lắng xuống (nên cho vào dung dịch một ít "mầm" tinh thể nhỏ $Mn(NO_3)_2 . 6H_2O$, lọc hút và đặt trong bình hút ẩm chứa NaOH một ngày đêm để tách HNO_3 tự do. Lượng thu được là 300*g*.

MANGAN (II) OXYT

Manganum axydulatum *Manganous axide* *Mangan oxydul*

MnO TLPT 70,94

Tính chất

MnO là chất bột xám hơi lục, có t.l. riêng 4,73, dễ tan trong axit. Khi nung đỏ ngoài không khí, chuyển thành Mn_3O_4. không tan trong nước.

Điều chế

Cho vào ống sứ 200*g* $MnCO_3$ (*t.k.p.t*) đuổi hết không khí trong ống bằng hydro và đốt nóng ống vài giờ ở 300° trong dòng hydro. Để nguội, bỏ đi nhiều sản phẩm màu sẫm ở hai đầu ống, còn khối lục xám chủ yếu thì chuyển vào lọ. Thu được 100–105*g*.

MANGAN (II) SUNFAT

Manganum sulfuricum *Manganese sulfate* *Manganous sulfate* *Manganosulfat*

$MnSO_4 . 5H_2O$ TLPT 241,08

Tính chất

$MnSO_4.5H_2O$ là những tinh thể tam tà màu đỏ nhạt, t.l. riêng 2,1, khác dễ tan trong nước, nhưng không tan trong rượu.

(*) Nếu cần điều chế thành phẩm có độ tinh khiết cao (dùng làm chất phát quang), thì sau khi kết tủa Fe^{3+} thêm nước dihydro sunfua vào dung dịch cho tới khi hơi có mùi, để yên 30ph, lọc hút và đun nước lọc trên nồi cách thuỷ để đuổi H_2S.

Ở 54° nóng chảy trong nước kết tinh. $MnSO_4$ khan là khối trắng giòn dễ tán nhỏ, có t.l. riêng 2,9. Bền khi nung nhẹ, nhưng ở 1155° thì phân hủy thành Mn_3O_4.

Bảng 233 – *Độ tan $MnSO_4$ trong nước*

t°C	$MnSO_4$ %	t°C	$MnSO_4$ %	t°C	$MnSO_4$ %	t°C	$MnSO_4$ %
0	34,7	15	37,9	30	39,4	70	34,2
5	36,0	20	38,6	50	37,3	100	24,9
9	37,2	25	39,3				

Bảng 234 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $MnSO_4$*

$MnSO_4$ %	d_4^{15}	$MnSO_4$ %	d_4^{15}	$MnSO_4$ %	d_4^{15}	$MnSO_4$ %	d_4^{15}
1	1,0089	8	1,0807	16	1,1714	24	1,2725
2	1,0188	10	1,1025	18	1,1956	26	1,2997
4	1,0389	12	1,1248	20	1,2205	28	1,3277
6	1,0595	14	1,1478	22	1,2461	30	1,3565

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 435–41, thành phẩm khan *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99% $MnSO_4$, thành phẩm *t.k* ít nhất 98%; hao hụt trọng lượng khi làm khan cả hai thành phẩm phải không quá 39%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $MnSO_4 . 5H_2O$ khác nhau là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,002	0,005
Kẽm (Zn)	0,02	0,05
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0002	0,001
Sắt (Fe)	0,0005	0,0015
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	0,5	1.0

Ngoài ra, phải thử thành phẩm xem có chứa những chất khử $KMnO_4$ hay không.

Điều chế

1. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta làm như sau:



$$MnO_2 + 2SO_2 = MnS_2O_6$$



$$MnS_2O_6 = MnSO_4 + SO_2$$

Cho 500*g* bột pyroluzit kỹ thuật (có hàm lượng MnO_2 ít nhất 80%) vào bát sứ, thêm 800*ml* nước và 700*ml* HNO_3 (*t.k*, t.l. riêng 1,35–1,40). Mở máy khuấy và khuấy hỗn hợp trong khoảng 6–8 giờ (để tách muối kim loại nặng). Để yên hỗn hợp, rửa gạn kết tủa, lọc hút và tiếp tục rửa bằng nước cất nóng cho đến khi không còn $Mn(NO_3)_2$.

Muốn thế, cho bay hơi 1*l* nước rửa đến còn 10*ml* và xác định Mn^{2+} bằng phương pháp thông thường. Cuối cùng, sấy khô MnO_2 ở 100–200°. Thu được 470*g*.

Cho vào cốc sứ 120g MnO_2 đã tinh chế 300*ml* nước rồi bão hòa hỗn hợp *(trong tủ hút)* bằng khí sunfurơ cho đến khi màu đen của kết tủa chuyển thành xám sáng.

Vẫn không ngừng khuấy, đồng thời thêm vào 18–20*g* MnO_2 nữa cho đến khi màu đen không mất đi và khuấy từ 1,5–2 giờ cho mất mùi SO_2. Lọc hỗn hợp, axit nước lọc bằng 5*ml* H_2SO_4 10% và đun trên nồi cách thủy cho đến khô. Nung đỏ bã khô khoảng 3 giờ ở 450° cho đến khi không còn SO_2 thoát ra. Thu được gần 170*g* $MnSO_4$ 10%, đun nóng đến 60° và bão hòa bằng dihydro sunfua. Lọc dung dịch qua giấy lọc kép, nước lọc (gần 300*ml*) chưng trên nồi cách thủy cho đến khi được một lượng đáng kể các tinh thể nhỏ tách ra và để nguội đến nhiệt độ phòng. Lọc hút tinh thể và rửa ba lần bằng nước lạnh. Làm bay hơi nước cái, còn có thể thu thêm được một lượng tinh thể nữa.

Hòa tan tinh thể, cô dung dịch đến t.l. riêng 1,54 ở 90° và cho kết tinh ở 18° (khi đó hydrat một nước chuyển thành năm nước). Lọc hút tinh thể, rửa bằng nước lạnh và phơi khô ở nhiệt độ phòng. Thu được khoảng 240*g*.

2. Người ta điều chế thành phẩm *t.k.p.t* bằng phương pháp khác như sau: cho vào bát sứ 150*g* bột feromangan (chứa 70% Mn), thêm 240*ml* nước và rót vào đó từng ít một trong tủ hút 130*ml* H_2SO_4 (*t.k.h.h,* t.l. riêng 1,84). Vì phản ứng rất mạnh, nên nước bị bốc hơi và do đó thỉnh thoảng phải thêm mỗi lần 10–20*ml* nước. Khi phản ứng kết thúc, thêm vào 420*ml* nước và để yên hỗn hợp một đêm.

Qua ngày sau, lọc hỗn hợp, thêm vào nước lọc 12*g* MnO_2 đun nóng đến 50° và khuấy bằng máy khuấy cho đến khi oxy hóa hoàn toàn Fe^{2+} (mẫu thử nước lọc không cho kết tủa màu chàm với $K_3Fe(CN)_6$).

Lấy 1/5 dung dịch để kết tủa thành $MnCO_3$, muốn thế, rót nó vào dung dịch đã đun nóng đến 60° chứa 122*g* Na_2CO_3 trong 600*ml* nước cho đến khi toàn bộ Na_2CO_3 phản ứng hết (không tạo màu đỏ với phenolphtalein). Rửa gạn kết tủa $MnCO_3$ (và $Fe(OH)_3$) để loại hết SO_4^{2-}, và dùng bột nhão thu được này làm sạch phần dung dịch còn lại khỏi sắt. Muốn thế, thêm 120*ml* nước vào $MnCO_3$, đun nóng đến 50–60° và vừa khuấy vừa thêm vào từng lượng nhỏ dung dịch $MnSO_4$. Sau khi sắt kết tủa hết (mẫu thử nước lọc không tạo màu đỏ với NH_4CNS) thì lọc hỗn hợp, cho nước bay hơi và lọc lại. Axit hóa nước lọc bằng axit sunfuric (5*ml* H_2SO_4 t.l. riêng 1,84, đối với 1*l* dung dịch) và đem đun nóng trên nồi cách thủy ở nhiệt độ không quá 60° cho đến xuất hiện lớp váng mỏng liền trên bề mặt. Đem kết tinh ở nhiệt độ từ 3–10°.

Sang ngàu sau, lọc hút tinh thể, rửa bằng nước ngân nước đá, phơi khô ở nhiệt độ phòng cho đến khi trở thành trắng nhợt và cho vào bình có nút nhám. Thu được 250*g* (55%).

3. Cho vào bát sứ 360*ml* nước, vừa khuấy vừa rót vào đó 80*ml* H_2SO_4 (*t.k,* t.l. riêng 1,84) và thêm từ từ khoảng 210*h* $MnCO_3$ (*t.k*) cho đến khi có CO_2 ngừng thoát ra.

Đun nóng chất lỏng đến 50°, lọc qua giấy lọc kép, cô nước lọc và kết tinh như đã nói ở mục 2. thu được 110*g*.

MUỐI MO

(Muối kép của sắt (II) và amoni sunfat)

Ferro–ammonium sulfuricum *Ferrous ammonium sulfate Mohr's salt* *Ferroammonium sulfat Mohrsches Salz*

$FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.\ 6H_2O$ TLPT 392,16

Hoặc $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2.\ 6H_2O$

Tính chất

$FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.\ 6H_2O$ là những tinh thể đơn tà màu xanh lục, trong suốt, t.l. riêng 1,87, không bị biến đổi khi cất trữ. Mất nước kết tinh ở nhiệt độ gần 100°.

Bảng 235 – *Độ tan $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4$ trong nước*

t°C	Muối khan %	t°C	Muối khan %
0	11,1	50	28,6
15	16,7	70	34,2
40	24,8		

Bảng 236 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4$*

Muối khan %	$d_4^{16,5}$	Muối khan %	$d_4^{16,5}$	Muối khan %	$d_4^{16,5}$
1	1,008	8	1,065	14	1,118
2	1,016	10	1,083	16	1,136
4	1,032	12	1,100	18	1,155
6	1,048				

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4208–48, thành phẩm phải là những tinh thể màu lục hoặc là bột tinh thể màu lục. Thành phẩm hạng *t.k.h.h* và *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99,7% $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.\ 6H_2O$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.\ 6H_2O$ khác nhau như sau (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01	0,02
Clorua (Cl)	0,001	0,002	0,005
Sắt (oxyt)	0,005	0,01	0,02
Đồng (Cu)	0,003	0,005	0,01
Kẽm (Zn)	0,005	0,01	0,02
Kim loại kiềm và kiềm thổ	0,05	0,1	0,2

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta hòa tan riêng biệt 139*g* $FeSO_4.7H_2O$ (*tinh khiết*) và 66*g* $(NH_4)_2SO_4$ (*tinh khiết*) trong một ít nước; đun nóng cả hai dung dịch đến 60–70°, rót chung vào bát sứ và sau khi đã axit hóa bằng 1*ml* H_2SO_4 (*t.k.h.h*) người ta vừa để nguội vừa khuấy liên tục. Sau một ngày đem lọc hút bột tinh thể đã rơi xuống, rửa bằng rượu 50% ép giữa hai ba tờ giấy lọc và phơi khô ở trong chỗ mát cho đến khi tinh thể không dính đũa thủy tinh.

Thu được 135–140*g*. Nước cái sau khi bay hơi đến t.l. riêng 1,36 và sau khi để nguội còn cho thêm 30*g* thành phẩm nữa.

NATRI

Natrium *Sodium* *Natrium*

Na TLNT 22,991

Tính chất

Na là kim loại trắng như bạc lấp lánh, có t.l. riêng 0,97. Ở nhiệt độ thường mềm như sáp. T chảy 97,6°. Bắt đầu bay hơi ở 100°, tuy rằng sôi ở 877,5°. Ngoài không khí ẩm ướt bị oxy hóa nhanh và bị phủ lớp vỏ NaOH. Nổi trong nước và phản ứng rất mạnh với nước cho thoát ra hydro; một cục natri lớn bỏ vào nước sẽ nổ mạnh và có thể gây tổn hại nguy hiểm. Hơi natri ăn mòn thủy tinh. Phải bảo quản natri dưới lớp dầu hỏa (có phản ứng trung hòa) hay dầu vazelin.

Tiê. chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT 1664–50, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99,9% Na, còn thành phẩm *t.k* ít nhất 99,8%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng Na kim loại khác nhau là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Clorua (Cl)	0,005	0,01
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01
Sắt (Fe)	0,005	0,01
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,005	0,007
Axit silicic và chất kết tủa với amoniac	0,005	0,08
Canxi (Ca)	0,05	0,1

Ngoài ra phải thử hàm lượng kali trong thành phẩm. Muốn thế, lấy 1 ± 0,01*g* natri hòa tan trong 20*ml* rượu, thêm 15*ml* nước, trung hòa bằng HNO_3 (t.l. riêng 1,4) và cho bay hơi đến khô trên nồi cách thủy. Sau đó thêm 10–15*ml* nước và lại cho bay hơi đến khô. Bã thu được hòa tan trong 15*ml* nước, thêm vào 5*ml* dung dịch natri cobaninitrit 20% vừa mới điều chế khuấy và để yên trong 18–20 giờ. Phải không có kết tủa vàng.

Tính chế

1. Muốn tinh chế natri bảo quản lâu trong dầu hỏa bị phủ lớp vỏ thì cho cục kim loại hỗn hợp ba phần dầu hỏa và một phần alcol amylic ($C_5H_{11}OH$) và chùi bằng miếng giẻ quấn trên đũa thủy tinh cho đến khi nào kim loại có màu bạc. Khi đó ngâm nó vào dầu hỏa với 5% $C_5H_{11}OH$ và cuối cùng rửa bằng dầu hỏa tinh khiết với 0,5–1% $C_5H_{11}OH$.

Sau một thời gian, kim loại bị phủ lớp natri amilat màu vàng, lớp này dễ dàng chùi sạch bằng giấy lọc. (có thể tinh chế kali và lithi bằng phương pháp như vậy).

2. Muốn giữ cho natri luôn luôn có bề mặt ráng bạc, người ta khuấy vừa cho Na nóng chảy trong xăng (T soăn–150°) ở nhiệt

độ gần 110° (*dễ cháy!*) và làm nguội đến 80°. Chuyển những giọt đã hóa rắn thành xăng mới nóng (70–80°), sau đó cho chúng vào parafin chảy lỏng (đun đến 60–70°) và cho parafin đông đặc. Natri như vậy giữ được trong thời gian vô hạn. Trong trường hợp cần thiết thì đun nóng đến 60° cho parafin chảy lỏng lấy kẹp chuyển những nụ natri lấp lánh vào dầu hỏa và sau đó làm khô bằng giấy lọc.

3. Muốn luyện lại những vụn natri của phòng thí nghiệm thì người ta ép chúng giữa hai tờ giấy lọc và cho nóng chảy trong toluen. Tách kim loại lấp lánh ra khỏi những cục nhỏ không nóng chảy.

Điều chế natri bột mịn

1. Đun nóng natri trong lớp xylen trong bình cầu đáy tròn có ống sinh hàn ngược cho đến khi xylen sôi mạnh (*dễ cháy!*) đậy nút bình cầu, quấn khăn và lắc mạnh bình cầu. Khi đó Na thu được sẽ là chất bột rất nhỏ và dễ phản ứng. Kích thước các hạt có thể biến thiên tùy thuộc vào sức lắc, có cả những tiêu phân có kích thước không phân biệt được bằng mắt thường. Nhờ đó bụi điều chế được không dính vào thủy tinh, và dễ chuyển sang bình khác nhờ toluen, rồi gạn đổ toluen đi và natri còn lại thì đổ cho ngập, ví dụ trong ête.

2. Cho natri nóng chảy trong parafin, bằng cách cho từng lượng 100*g* một Na vào parafin nóng chảy lấy với lượng nhiều gấp sáu lần và đun nóng hỗn hợp đến 120–125°. Natri lỏng tập trung lại dưới đáy bình có thể biến thành những viên rất nhỏ (có đường kính 0,2–0,1*mm*) nếu liên tục khuấy trộn mạnh và nhanh hỗn hợp trong bình khoảng 10*ph*.

Phần lớn parafin lỏng tách đi bằng cách gạn, phần còn lại thì dùng ligroin ấm (50°) để rửa.

NATRI AMIT

Sodium amide *Natriumamid*

$NaNH_2$ TLPT 31,015

Tính chất

$NaNH_2$ là khối tinh thể trắng bức xạ, nóng chảy ở 208° và thăng hoa trên 400°.

Bị nước phân hủy thành NH_3 và NaOH. Độ nóng chân không đến 300–330° thì phân hủy thành Na, N_2, H_2 và NH_3.

Thành phần bị vàng khi để l6u thì phải bỏ đi vì có thể bị nổ khi đem dùng.

Điều chế

Cho vào bình cổ cong bằng sắt đã đánh bóng 500*g* natri kim loại và cho dòng NH_3 đi nhanh qua ống dẫn khí, một đầu ống gần chạm bề mặt natri. Amoniac phải làm khô cẩn thận và tinh chế sạch hết oxy bằng cách, chẳng hạn cho khí đi qua ống nạp đầy natri.

Sau khi đuổi hết không khí ra khỏi bình cổ cong, người ta đun nóng natri đến 350–360°, phản ứng diễn ra rất nhanh và hầu như kết thúc trong vòng 3–4 giờ. Lượng natri cuối cùng phản ứng chậm và cần phải thừa nhiều NH_3. phản ứng kết thúc khi khí thoát ra từ bình cổ cong chứa H_2 nữa.

Làm nguội bình cổ cong trong dòng NH_3 cho đến 230°. Sau đó, đổ nhanh khối chảy lỏng ra nồi sắt và đậy nắp lại. Sau khi đã nguội đập nát $NaNH_2$ thành từng cục, cho vào lọ có nút gỗ mềm và tráng nút bằng parafin.

Natri còn thừa lại cho nóng chảy trong dầu hỏa.

NATRI–AMONI PHOTPHAT

Natrium phosphoricum ammoniatum	*Ammonium sodium phosphate*	*Natrium ammonium phosphat*


$NaNH_4HPO_4.4H_2O$ TLPT 209,078

Tính chất

$NaNH_4HPO_4.4H_2O$ là những tinh thể đơn tà không màu có t.l. riêng 1,55 dễ tan trong nước. Dung dịch cho phản ứng hòa với phenolphtalein còn với quỳ cho phản ứng kiềm yếu. Nóng chảy ở 79° cho thoát ra NH_3, nước và tạo thành $NaNH_4HPO_4$, ở 200° mất nước chuyển thành $Na_2H_2PO_7$ và sau đó (trên 243°) thành khối dạng thủy tinh natri metaphotphat $(NaPO_3)_6$. ngoài không khí bị lên hoa và mất một phần NH_3.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $NaNH_4HPO_4.4H_2O$ khác nhau (Theo TCQG 4170–48 là (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,002	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,001	0,003	0,005
Natri (NO_3)	0,0005	0,001	0,002
Sunfat (SO_4)	0,005	0,02	0,04
Magiê (Mg)	0,001	0,001	0,003
Sắt (Fe)	0,0005	0,001	0,003
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,001	0,002
Asen (As)	0,0005	0,001	0,002

Điều chế

Các phương pháp điều chế nêu ra dưới đây cho thành phẩm hạng *t.k.p.t:*


1. $Na_2HPO_4 + NH_4Cl = NaCl + NaNH_4HPO_4$

Hòa tan 60*g* $Na_2HPO_4.12H_2O$ (*t.k*) và 10*g* NH_4Cl (*t.k*) trong 20*ml* nước sôi rồi để nguội. Chuyển tinh thể vừa tách ra sang phễu

thường cho nước cái chảy xuống và ép giữa hai tờ giấy lọc. Muốn tinh chế, người ta hòa tan muối trong lượng nước nóng chảy bằng lượng muối, lọc và làm nguội nhanh đến 10°, liên tục khuấy.

Muốn được lọc hút và sấy khô ở nhiệt độ phòng trên giấy da cừu cho đến khi các tinh thể không kết dính vào đũa thủy tinh. Thu được khoảng 25*g*.


2. $NaH_2PO_4 + NH_4OH = NaNH_4HPO_4 + H_2O$

Thên dần 55*g* Na_2CO_3 (*t.k*) vào 500*g* H_3PO_4 (*t.k,* t.l. riêng 1,12) đã được đun nóng trong bát sứ lớn và cô cho đến khi chỉ còn một nửa. Sau đó thêm 180*g* NH_4OH 10%, dung dịch nóng đem lọc, cô cho đến khi xuất hiện lớp váng tinh thể, và sau khi thêm một ít NH_4OH, để yên cho kết tinh. Thu được 150–170*g*.

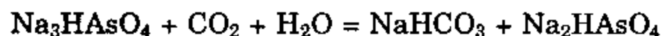
NATRI ASENAT

Natrium arsenicium *Sodium arsenate* *Natrium arsenat*

$Na_3AsO_4.12H_2O$ TLPT 424,08

Tính chất

$Na_3AsO_4.12H_2O$ là những tinh thể không màu, thuộc hệ hình thoi hay sáu góc. T.l. riêng 1,76. dễ tan trong nước (26:100), không thay đổi ngoài không khí. Nóng chảy trong nước kết tinh ở 85,5°. Dung dịch nước Na_3AsO_4 có phản ứng kiềm mạnh, dần dần hấp thu CO_2 của không khí chuyển thành Na_2HAsO_4.


$Na_3HAsO_4 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + Na_2HAsO_4$

Bảng 237 – *Tỷ trọng các dung dịch nước* Na_3AsO_4

Na_3AsO_4 %	d_4^{17}	Na_3AsO_4 %	d_4^{17}
1	1,0097	8	1,0892
2	1,0207	10	1,1133
4	1,0431	12	1,1373
6	1,0659		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT TU 532–52, thành phẩm *t.k* phải chứa ít nhất 49,0% Na_3AsO_4.

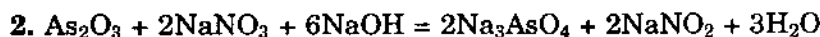
Hao hụt trọng lượng khi sấy khô phải không quá 51,0%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $Na_3AsO_4.12H_2O$ *tinh khiết* là:

Chất không tan trong nước	0,005
Clorua (Cl)	0,003
Sunfat (SO_4)	0,015
Asenit (As_2O_3)	0,005
Nitrat (NO_3)	0,005

Điều chế

1. Thêm NaOH (*t.k*) cho đến khi dung dịch có pH khoảng 11,5–12,5 (chất chỉ thị chàm thymol có màu chàm thẫm khi thêm vào mẫu dung dịch thử). Khi cho bay hơi ngoài không khí, tinh thể asenat tách ra càng to nếu pH của dung dịch càng lớn. Hiệu suất 40–50%.



2. $As_2O_3 + 2NaNO_3 + 6NaOH = 2Na_3AsO_4 + 2NaNO_2 + 3H_2O$

Hòa tan 20*g* As_2O_3 trong dung dịch 25*g* NaOH, thêm 17,5*g* $NaNO_3$ và cho dung dịch bay hơi. Nung bã 500–600°.

Sau khi để nguội, hòa tan hỗn hợp muối trong nước và cô cho đến kết tinh $Na_3AsO_4.12H_2O$ tinh khiết tách ra. $NaNO_2$ thực tế hoàn toàn ở lại trong nước cái. Hiệu suất 50–70%.

NATRI ASENIT

Natrium arsenicosum *Sodium arsenite* *Natrium arsenit*

Na_3AsO_3 TLPT 191,88

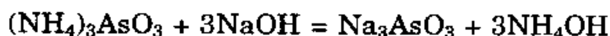
Tính chất

Na_3AsO_3 là những tinh thể nhỏ màu trắng, tan trong nước. *Rất độc!*

Điều chế



$$As_2O_3 + 6NH_4OH = 2(NH_4)_3\,AsO_3\ (?) + 3H_2O$$



$$(NH_4)_3AsO_3 + 3NaOH = Na_3AsO_3 + 3NH_4OH$$

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k* người ta vừa lắc mạnh vừa thêm từng lượng nhỏ 100*g* As_2O_3 (*t.k*) vào 250*ml* NH_4OH (*t.k*, t.l. riêng 0,91). Hỗn hợp nóng lên và tách ra kết tủa lớn có thành phần không biết (có thể đó là $(NH_4)_3AsO_3$. để yên trong vòng 1 giờ, sau đó vừa lắc vừa thêm chậm dung dịch vào 125*g* NaOH tinh khiết trong 200*ml* nước, khi đó kết tủa dần hòa tan.

Lọc và bay hơi nước lọc trên nồi cách thủy ở 80° cho đến khi đặc như sirô (bay hơi khoảng 350*ml* nước). Chất lỏng dạng sirô chuyển sang chén và cho vào bình hút ẩm có chứa H_2SO_4 đặc ở nhiệt độ dưới 0°. Sau một ngày đêm, tinh thể nhỏ tách ra. Lọc hút chúng, rửa với 40*ml* rượu và sấy khô trong bình hút ẩm có chứa H_2SO_4. thành phẩm chuyển vào lọ màu có nút nhám. Thu được 42*g* Na_3AsO_3 (60–65%).

ATRI AXETAT

Nitrium aceticum *Sodium acetate* *Natriumacetat*

Essigsaures natrium



$CH_3COONa.3H_2O$ TLPT 136,085



CH_3COONa TLPT 82,037

Tính chất

$CH_3COONa.3H_2O$ là những tinh thể trong suốt, không màu, có t.l. riêng 1,528. Ở 58° nóng chảy trong nước tinh khiết, rèn 100° thì mất nước. Dễ tan trong nước, khó tan hơi trong rượu (2,1%). Dung dịch nước có phản ứng kiềm yếu (đối với dung dịch 1*N* pH 8,2).

CH_3COONa khan nóng chảy ở 324°, ở nhiệt độ cao hơn phân hủy thành natri cacbonat và axeton.

Bảng 238 – *Độ tan CH_3COONa trong nước*

t°C	CH_3COONa %	t°C	CH_3COONa %
0	26,6	50	45,3
10	29,0	58	58,0
20	31,7	60	58,2
30	35,2	80	60,5
40	39,5	100	63,0

Bảng 239 – *Tỷ trọng các dung dịch nước CH_3COONa*

CH_3COONa %	d_4^{20}	CH_3COONa %	d_4^{20}
1	1,0033	116	1,0807
2	1,0084	18	1,0913
4	1,0186	20	1,1021
6	1,0289	22	1,1130
8	1,0392	24	1,1240
10	1,0495	26	1,1351
12	1,0589	28	1,1462
14	1,0702		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 199–52, thành phẩm *t.k.p.t* và *t.k* phải chứa ít nhất 99,0% $CH_3COONa.3H_2O$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $CH_3COONa.3H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,002	0,005
Clorua (Cl)	0,002	0,005
Sunfat (SO_4)	0,005	0,005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,001
Sắt (Fe)	0,0002	0,0005
Photphat (PO_4)	0,0002	0,0005

Nhôm (Al)	0,0005	0,001
Canxi (Ca)	0,0025	0,0025
Magiê (Mg)	0,00025	0,0005
Độ axit (CH_3COOH) hay kiềm (Na_2CO_3)	0,02	0,04

Điều chế

1. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* từ sản phẩm kỹ thuật có lẫn Cl^- và SO_4^{2-} cũng như các tạp chất bị $KMnO_4$ oxy hóa, người ta làm như sau:

Hòa tan 500*g* sản phẩm kỹ thuật trong 350*ml* nước nóng, lọc dung dịch nóng và đem cô trên nồi cách thủy ở 65–70° cho đến t.l. riêng 1,27–1,28. khi để nguội đến 20° thì gần 400*g* $CH_3COONa.3H_2O$ tách ra. Lọc hút tinh thể, rửa với một lượng nước rất ít và hòa tan trong 250–300*ml* nước nóng. Thêm vào dung dịch một vài giọt NaOH hay Na_2CO_3 cho có phản ứng kiềm rõ, rồi đổ 80–100*ml* dung dịch $KMnO_4$ 2,5% vào và giữ 30–45*ph*. Màu MnO_4 nữa. Đun sôi dung dịch cho đến khi phá hủy hết pemanganat còn thừa, lọc bỏ MnO_2 và cho bay hơi ở 65–700° cho đến t.l. riêng 1,24. khi làm lạnh, gần 250*g* $CH_3COONa.3H_2O$ hạng *t.k.p.t* kết tinh. Lọc hút tinh thể và phơi khô ở nhiệt độ phòng.

Nước cái khi làm bay hơi đến t.l. riêng 1,25 sẽ còn cho thêm một lượng tinh thể hạng *t.k*.

NATRI BITMUTAT

Natrium bitmuthicum *Sodium bismuthate* *Wisnutsaures natium*

$NaBiO_3.2H_2O$ TLPT 316,09

Tính chất

$NaBiO_3.2H_2O$ là chất bột vô định hình có màu vàng, đỏ sẫm hay nâu đỏ, là chất oxy hóa mạnh. Hơi hút ẩm. Không tan trong nước, khó tan trong HNO_3 lạnh, nhưng dễ tan khi đốt nóng.

Có lẽ bitmutat không phải là hợp chất xác định và người ta qui ước ghi công thức của nó là $NaBiO_3$.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

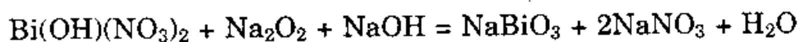
Theo TCQG 4782–49, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 85% oxy hoạt động qui ra $NaBiO_3$, không quá 0,002% Cl^- và 0,001% Mn.

Để thử Cl^-, người ta đun sôi 10*ph* hỗn hợp 2*g* thành phẩm và 25*ml* nước, để nguội, thêm vào 2*ml* HNO_3 (t.l. riêng 1,15), pha loãng đến 50*ml* khuấy và lọc qua giấy lọc đã được rửa ba lần với nước nóng. Thêm 1*ml* $AgNO_3$ 0,1*N* vào 25*ml* nước lọc. Vẩn đục xuất hiện sau 10*ph* phải không đậm hơn mẫu tiêu chuẩn, chứa 1*ml* HNO_3 (t.l. riêng 1,15). 1*ml* $AgNO_3$ 0,1*N* và 0,2*mg* Cl^- trong cùng thể tích.

Ngoài ra, phải kiểm tra peroxyt hòa tan trong thành phẩm: đun sôi hỗn hợp 3 ± 0,01*g* thành phẩm và 30*ml* nước trong 5*ph*, rồi lọc. Sau khi nguội thêm 1*g* KI, 1*ml* axit clohydric (t.l. riêng 1,12) và 2*ml* dung dịch hồ tinh bột 0,5% vào 20*ml* nước lọc. Phải không xuất hiện màu chàm (nếu có xuất hiện thì nó phải biến mất khi thêm 0,05*ml* $Na_2S_2O_3$ 0,1*N*

Điều chế

1. Bằng phương pháp sau đây, có thể điều chế thành phẩm, tuy không đáp ứng được hạng *t.k.p.t*, nhưng dùng được cho nhiều mục đích, ví dụ để oxy hóa các hợp chất hữu cơ, cũng như để phân tích:



$$Bi(OH)(NO_3)_2 + Na_2O_2 + NaOH = NaBiO_3 + 2NaNO_3 + H_2O$$

Đổ 200*g* NaOH (*t.k*) trong bát sắt hay niken, rồi nung đỏ từ từ cho vào bát từng lượng một 100*g* muối bazơ của bitmut nitrat (*t.k*). Sau khi tan hoàn toàn cũng cẩn thận và từ từ thêm vào khối chảy lỏng 20*g* Na_2O_2.

Khi làm việc nhất thiết phải đeo kính và mang găng tay dày! Những giọt NaOH chảy lỏng bắn ra rất nguy hiểm.

Dùng thanh sắt khuấy khối đó và rót ra trên lá sắt; sau khi nguội, sản phẩm thành những cục nhỏ và hòa tan trong 1,5*l* nước.

Kết tủa bitmutat lọc qua giấy lọc kép trên phễu Busne và rửa nước lạnh để loại bỏ hết kiềm. Sấy khô kết tủa đã rửa trong bát sứ ở 50°, nghiền nhỏ rồi cho vào lọ. Hàm lượng $NaBiO_3$ trong thành phẩm khoảng 79%. Thu được 90*g*.

2. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta làm như sau:

$Bi(NO_3)_3 + NaClO + 4NaOH = NaBiO_3 + NaCl + 3NaNO_3 + 2H_2O$

Hòa tan 230*g* $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ (*t.k*) trong hỗn hợp 400*ml* nước và 20*ml* HNO_3 (*t.k,* t.l. riêng 1,4). Lọc dung dịch rồi thêm vào đó 1*l* nước và dung dịch NaOH kỹ thuật 30%, để có phản ứng trung hòa với congo. Sau đó, đổ vào 110*ml* NaOH 30% và 2,4*l* dung dịch NaClO có hàm lượng clo hoạt động ít nhất 70*g*/*l*. Đun nóng hỗn hợp 1*giờ ở* 95°, sau đó làm nguội, để lắng và rửa gạn kết tinh từ bốn đến năm lần với nước (mỗi lần 4*l*). Lọc hút kết tủa, rửa với nước để loại hết Cl^- và sấy khô ở 80°. Thu được 120*g*.

NATRI BROMUA

Natrium bromatum *Sodium bromide* *Natrium bromid*

$NaBr.2H_2O$ TLPT 138,939

Tính chất

$NaBr.2H_2O$ là chất bột tinh thể trắng có t.l. riêng 2,176, hút ẩm ngoài không khí. T chảy 50,7°. Dihydrat chỉ kết tinh từ các dung dịch nước ở 15–20°, trên 30° NaBr khan tách ra.

Nước kết tinh dễ bị tách ra khi đun nóng trên 30° cũng như khi bị hút bởi H_2SO_4 hay $CaCl_2$ tại nhiệt độ phòng. NaBr khan có t.l. riêng 3,2, T chảy 740° T sôi 1393°. Tan trong nước, tan trong alcol etylic nguyên chất (2,16% ở 19,5°) và trong alcol metylic (14,8% ở 19,5°).

Bảng 240 – *Độ tan NaBr trong nước*

t°C	NaBr %	t°C	NaBr %	t°C	NaBr %	t°C	NaBr %
0	44,3	50	53,7	110	55,1	177	57,3
20	47,5	80	54,2	140	55,6	199	58,1
40	51,4	100	54,8	155	56,5	248	60,8

Bảng 241 – *Tỷ trọng các dung dịch nước NaBr*

NaBr %	d_4^{20}	NaBr %	d_4^{20}	NaBr %	d_4^{20}	NaBr %	d_4^{20}
1	1,0060	10	1,0803	20	1,1745	28	1,2608
2	1,0139	12	1,0981	22	1,1951	30	1,2841
4	1,0298	14	1,1164	24	1,2163	35	1,3462
6	1,0462	16	1,1352	26	1,2382	40	1,4138
8	1,0631	18	1,1546				

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4168–48, thành phẩm khan *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 98,5% NaBr, còn thành phẩm *t.k* ít nhất 95%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm NaBr khác nhau là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,02
Bromat (BrO_2)	0,001	0,005
Sunfat (SO_4)	0,002	0,01
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,001	0,002
Bari (Ba)	0,002	0,008
Canxi (Ca)	0,002	0,01
Magiê (Mg)	0,001	0,005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0002	0,001
Sắt (Fe)	0,0002	0,001
Clorua (Cl)	0,2	0,8
Iodua (I)	0,05	0,05

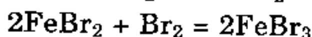
Ngoài ra, phải thử môi trường dung dịch nước. Hòa tan 5*g* thành phẩm trong 30*ml* nước vừa đun sôi để nguội để không có axit cacbonic, và chia dung dịch làm đôi. Một nửa thêm vào một giọt dung dịch phenolphtalein 1%, chất lỏng phải không màu, nửa khác nhỏ vào một giọt dung dịch metyl da cam 0,1%, chất lỏng phải không có màu hồng.

Điều chế

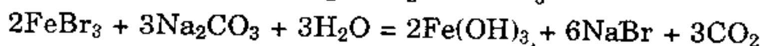
1. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k* người ta làm như sau:



$$2Fe + 2Br_2 = 2FeBr_2$$



$$2FeBr_2 + Br_2 = 2FeBr_3$$



$$2FeBr_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 6NaBr + 3CO_2$$

Cho vào bình ướp lạnh 50*g* bột sắn và 400*ml* nước, rồi thêm dần 96*g* brom đồng thời lắc đều. Lọc thẳng chất lỏng màu lục nhạt qua giấy lọc vào bát sứ và thêm vào nước 32*g* brom nữa. Đun nóng hỗn hợp rồi vừa khuấy vừa từ từ thêm dung dịch 232*g* $Na_2CO_3 . 10H_2O$ (*t.k*) trong 1*l* nước. Đun nóng thêm một thời gian nữa để $Fe(OH)_3$ kết tủa hết. Chất lỏng trên kết tủa phải có phản ứng kiềm yếu và đun nóng vài phút.

Lọc dung dịch, kết tủa trên giấy lọc với nước nóng, đem cô nước lọc cho đến khi bắt đầu kết tinh và để nguội; lọc hút tinh thể và tách ra cho vào lọ có nút nhám. Nếu cô nước cái, còn có thể thu thêm một lượng muối nữa và muối tinh chế muối này thì phải kết tinh lại.

2. Nếu có thể chất bromua Fe_3Br_8 kỹ thuật (có 63% Br) làm nguyên liệu, thì việc tổng hợp ở phần trên đơn giản đi rất nhiều.

Người ta thêm từng ít một (*sủi bọt!*) dung dịch 350–400*g* Fe_3Br_8 trong 250*ml* nước vào dung dịch đun sôi gồm 400 $Na_2CO_3 . 10H_2O$ (*t.k*) trong 150*ml* nước cho đến khi mẫu thử đã lọc hết phản ứng kiềm với phenolphtalein. Lại đun sôi, và khi dung dịch có phản ứng axit, bấy giờ thêm 0,25–0,5*g* $Ba(OH)_2$ để tách SO_4^{2-}. Để yên (dung dịch phải có phản ứng kiềm với phenolphtalein), đốt chất lỏng đi, rửa gạn kết tủa từ hai đến ba lần với nước nóng và đem cô dung dịch Na_2S, lọc va để nguội. Lọc hút tinh thể tách ra, rửa với nước và sấy khô ở 25–30°. Nước cái cho bay hơi đến t.l. riêng 1,58 rồi kết tinh. Cả hai lần thu được 250*g*.

3. Muốn tinh chế loại NaBr thị trường chứa lượng NaCl đáng kể, thì hòa tan nó trong alcol metylic tuyệt đối (17*g* trong 100*ml* rượu), cất 1/3 rượu và loại bỏ các tinh thể vừa tách ra. Chúng hầu như chứa tất cả lượng NaCl. Dung dịch sau khi cất phần rượu còn lại cho NaBr tinh khiết, chỉ có dấu NaCl mà thôi.

NATRI CACBONAT

Natrium carbonicum — *Sodium carbonate* — *Natrium carbonat*

Soda — *Soda*

 Na_2CO_3 TLPT 105,993

 $Na_2CO_3.10H_2O$ TLPT 286,153

Tính chất

$Na_2CO_3.10H_2O$ là những tinh thể đơn tà, không màu, trong suốt, có t.l. riêng 1,5, lên hoa nhanh ngoài không khí tạo thành bột trắng $Na_2CO_3.2H_2O$. Ở 35,37° nóng chảy trong nước kết tinh đồng thời tách các hydrat chứa ít nước hơn ($Na_2CO_3.H_2O$, $Na_2CO_3.2H_2O$ (có thể) và $Na_2CO_3.3H_2O$). tan trong nước (hạ nhiệt độ); tan cực đại ở 43°. Dung dịch nước có phản ứng kiềm yếu (đối với dung dịch 6*N* thì pH 12,8, đối với dung dịch 1*N*, pH 12,27 và đối với dung dịch 0,1*N* pH 10,9).

Bảng 242 – *Độ tan Na_2CO_3 trong nước*

t°C	Na_2CO_3 %	t°C	Na_2CO_3 %	t°C	Na_2CO_3 %
0	6,63	25	22,8	60	31,7
5	8,6	30	29,0	70	31,4
10	11,2	40	33,2	88,4	31,1
15	14,1	50	32,2	104,8	31,1
20	17,8				

Bảng 243 – *Tỷ trọng các dung dịch nước Na_2CO_3*

Na_2CO_3 %	d_4^{20}	Na_2CO_3 %	d_4^{20}
1	1,0086	8	1,0816
2	1,0190	10	1,1029
4	1,0398	12	1,1244
6	1,0606	14	1,1463

$Na_2CO_3.H_2O$ là những tinh thể hình thoi, nhỏ ly ti, có t.l. riêng 2,259, bắt đầu mất nước ngay ở 47° ngoài không khí.

Na_2CO_3 là chất bột trắng, có t.l. riêng 2,5 dễ tan trong nước và phát nhiệt khi tan (nhiệt hydrat hóa). T chảy 852° (theo số liệu khác 856°).

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 83–41 tất cả các hạng thành phẩm *khan* phải chứa ít nhất 99,8% Na_2CO_3.

Theo TCQG 84–41 tất cả các hạng thành phẩm *tinh thể* phải chứa ít nhất 99,8% Na_2CO_3.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm *khan* và *tinh thể* (%) (xem trong 563).

Điều chế

1. Muốn điều chế thành phẩm *tinh thể*, người ta hòa tan một phần natri cacbonat khan (Na_2CO_3) với năm phần nước nóng, lọc và để nguội đến nhiệt độ phòng. Lọc hút nhanh các tinh thể vừa tách ra và cho vào lọ đậy kín.

	Na_2CO_3 TCQG 83–41			$Na_2CO_3.17H_2O$ TCQG 84–41		
Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Hao hụt trọng lượng khi nung đỏ	1	1	1,5			
chất không tan trong nước	0,005	0,001	0,02	0,002	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,001	0,002	0,005	0,0005	0,001	0,003
Lưu huỳnh tổng cộng (qui ra SO_4)	0,004	0,006	0,01	0,002	0,003	0,005
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,001	0,001	0,002	0,0005	0,0005	0,001
Axit silic (SiO_2)	0,003	0,003	0,01	0,001	0,001	0,005
Photphat (PO_4)	0,002	0,002	0,005	0,0005	0,0005	0,002
Chất kết tủa với amoniac	0,005	0,01	0,03	0,002	0,004	0,01

Canxi và magiê (Ca và Mg)	0,01	0,02	0,02	0,005	0,01	0,01
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,0005	0,001	0,0003	0,0003	0,0005
Sắt (Fe)	0,0001	0,0003	0,001	0,00005	0,00015	0,0003
Asen (As)	0,00005	0,00005	0,00005	0,00003	0,00015	0,0003
Kali (K)	0,005	0,005	0,02	0,003	0,003	0,01

Muốn điều chế Na_2CO_3 khan (*t.k.h.h*) có thể áp phương pháp sau:

Khuấy trộn cẩn thận 500*g* $NaHCO_3$ (*t.k*) và 150*ml* nước trong bát bạc[*], muốn lọc hút và rửa muối với một ít nước để loại hết các dấu vết Cl^- và SO_4^{2-}. Còn lại gần 475*g* $NaHCO_3$ tinh khiết.

Đun nóng muối trong bát bac 3 giờ ở 300°. Na_2CO_3 thu được (300*g*) hòa tan 2*l* nước bằng cách đun nóng trên nồi cách thủy. Sau khi để nguội, lọc qua giấy lọc kép vào bát bạc để yên trong vòng hai ngày đêm. Cẩn thận rót lấy dung dịch hoàn toàn trong suốt, đem cô cho đến có váng tinh thể rõ rệt. Rồi sau khi đã thêm "mầm" (tinh thể nhỏ $Na_2CO_3.10H_2O$) ở 30°, người ta người ta khuấy để làm nguội đến 10°. Lọc hút tinh thể $Na_2CO_3.10H_2O$ (gần 740*g*) và rửa với nước đá (gần 150*ml*).

Cho muối vào bát bạc để trong nồi hấp, rồi bão hòa bằng CO_2 dưới áp suất 2–3*at* trong một ngày đêm.

Lọc hút $NaHCO_3$ vừa tạo thành (375*g*), rửa nó với nước đá và đun nóng trong chén bạc ba giờ ở 300°, thỉnh thoảng khuấy. Thu được 230*g* Na_2CO_3 hạng *t.k.h.h*.

3. Để điều chế Na_2CO_3 khan tinh khiết dùng cho việc xác định độ chuẩn của dung dịch, người ta đốt nóng $NaHCO_3$ hoặc $Na_2CO_3.10H_2O$ hai giờ trong chân không ở 270 ± 10°. thành phẩm thu được không hút nước và có hàm lượng Na_2CO_3 là 99,998%.

---

[*] Khi cần điều chế lượng lớn, có thể thay chén bạc bằng thùng gỗ (đối với các động tác không liên quan đến đun nóng), những thùng này trước đó đã chứa dung dịch Na_2CO_3 một thời gian lâu.

4. Muốn điều chế Monohydrat $Na_2CO_3.H_2O$, người ta đun decahydrat $Na_2CO_3.10H_2O$ đến 60–70°. Khi đó, muối nóng chảy trong nước kết tinh và một phần còn lại trong dung dịch, một phần tách ra dưới dạng tinh thể monohydrat nhỏ liti. Lọc chất lỏng đang còn ấm qua phễu lọc nóng và rửa bột kết tinh bằng rượu nóng.

NITRAT CLORAT

Natrium chloricum	*Sodium chlorate*	*Natrium chlorat* *Chlorsaures natrium*

$NaClO_3$ TLPT 106,448

Tính chất

$NaClO_3$ là những tinh thể không màu thuộc hệ lập phương. T.l. riêng 2,5. T chảy 248°, ở nhiệt độ cao hơn bị phân hủy, tách ra O_2. tan nhiều trong nước, tan rất ít trong rượu.

Bảng 244 – *Độ tan $NaClO_3$ trong nước*

t°C	$NaClO_3$ %	t°C	$NaClO_3$ %
0	45,1	60	59,5
15	47,6	80	63,6
20	49,7	100	67,1
40	56,5		

Bảng 245 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $NaClO_3$*

$NaClO_3$ %	d_4^{18}	$NaClO_3$ %	d_4^{18}
1	1,0053	16	1,1131
2	1,0121	18	1,1288
4	1,0258	22	1,1614
6	1,0397	26	1,1953
8	1,0538	30	1,2307
10	1,0681	34	1,2680
12	1,0827	38	1,3085
14	1,0977	40	1,3285

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT TU 886–53, thành phẩm *t.k* phải chứa ít nhất 97,5% $NaClO_3$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $NaClO_3$ *t.k* là (%):

Chất không tan trong nước	0,015
Clorua (Cl)	0,02
Sunfat (SO_4)	0,01
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,002
Sắt (Fe)	0,001
Bromat (BrO_3)	0,01
Asen (As)	0,0001

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm dùng làm thuốc thử, người ta hòa tan 100*g* $KClO_3$ và 60*g* Na_2SO_4. khan trong 600*ml* nước bằng cách đun nóng. Sau khi để nguội, lập tức trộn dung dịch với 300*g* rượu. Để yên hai ngày, sau đó đổ chất lỏng kết tủa K_2SO_4 và rửa kết tủa này với rượu 30%. Nhập nước rửa với phần dung dịch chính, đổ hết vào bình cầu và cất rượu. Cô chất lỏng còn lại và làm lạnh cho đến kết tinh. Muốn tinh chế muối thì kết tinh lại lần nữa trong nước.

NATRI CLORUA

Natrium chloratum	*Sodium chloride* *Common salt*	*Natrium chlorid* *Kochsalz*

NaCl TLPT 58,448

Tính chất

NaCl là những tinh thể lập hình phương trắng hay là chất bột tinh thể nhỏ ly ti, có t.l. riêng 2,1675. T chảy 800°. T sôi 1440°. Tan trong nước, không tan trong rượu.

Bảng 246 – *Độ tan NaCl trong nước*

t°C	NaCl %	t°C	NaCl %	t°C	NaCl %
–15	24,66	25	26,54	80	27,65
0	26,21	40	26,81	90	27,99
5	26,27	50	27,00	100	28,38
9	26,33	60	27,14	109,7	28,75
14	26,41	70	27,47		

Bảng 247 – *Tỷ trọng các dung dịch nước NaCl*

NaCl %	d_4^{20}	NaCl %	d_4^{20}	NaCl %	d_4^{20}
1	1,00725	10	1,07335	19	1,14315
2	1,01450	11	1,08097	20	1,15107
3	1,02174	12	1,08859	21	1,15931
4	1,02899	13	1,09622	22	1,16755
5	1,03624	14	1,10384	23	1,17580
6	1,04366	15	1,11146	24	1,18404
7	1,05108	16	1,11938	25	1,19228
8	1,05851	17	1,12730	26	1,20098
9	1,06593	18	1,13523	26,395	1,20433

Khi kết tinh từ dung dịch nước ở –10°, sẽ tách ra tinh thể ngậm nước hình sáu góc lớn $NaCl.2H_2O$.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4223–48, tất cả các dạng thành phẩm phải chứa ít nhất 99,8% NaCl.

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,003	0,005	0,02
Sunfat (SO_4)	0,002	0,005	0,01
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,0005	0,001	0,001
Canxi (Ca)	0,005	0,007	0,01
Magiê (Mg)	0,002	0,003	0,005

Asen (As)	0,00002	0,00005	0,0001
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,0005	0,001
Sắt (Fe)	0,0001	0,0003	0,0005
Kali (K)	0,01	0,02	0,04
Iot (I)	0,008	0,008	0,012

A. NaCl tinh thể

Điều chế

1. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* hay *t.k* từ sản phẩm kỹ thuật, người ta làm như sau: hòa tan 1*kg* muối ăn kỹ thuật trong 3*l* nước để lắng dung dịch và gạn. Axit hóa dung dịch bằng axit clohydric cho đến có phản ứng axit yếu với chàm bromthymol, đun nóng và thêm dung dịch 50*g* $BaCl_2.2H_2O$ trong 200*ml* nước để kết tủa SO_4^{2-}. Đun nóng 20*ph*, để yên, lọc và thêm vào nước lọc nóng 3*ml* NaOH 20% và 100*ml* Na_2CO_3 20%. Đun sôi dung dịch 30*ph* và lọc. Trung hòa nước lọc bằng axit clohydric (*t.k.h.h*) với quỳ và vừa cho bay hơi vừa vớt NaCl tách ra. Lọc hút tinh thể, rửa với một ít nước và sấy khô ở 70–100°. Hiệu suất 80% thành phẩm hạng *t.k* hay *t.k.p.t*.

2. Muốn tinh thể muối ăn kỹ thuật, người ta bão hòa dung dịch đã lọc bằng khí HCl. Đầu ống dẫn khí nối vào dung dịch cần lắp với cái phễu để cho khối tinh thể khi tách ra không bịt kín lỗ thoát (NaCl rất khó tan trong axit clohydric). Lọc hút tinh thể, rửa vài lần bằng axit clohydric (*t.k*, t.l. riêng 1,19) và sau khi sấy khô đem nung muối trong bát platin ở 500–600° cho đến trong lượng không đổi.

Phương pháp vừa trình bày có thể dùng tinh chế NaCl sạch hết SO_4^{2-}. Tuy nhiên, trong thành phẩm có thể còn lại một lượng KCl và $MgCl_2$.

B. NaCl thể keo

Điều chế

Cẩn thận sấy khô 15–20*g* natri salixylat ($C_6H_4OHCOONa$) trong tủ sấy ở 110–120° (độ bền của gel phụ thuộc vào mức độ sấy khô).

Cho vào hình cầu 20*g* thionyl clorua ($SOCl_2$) và natri salixylat đã sấy khô, rồi đậy nút có chứa canxi clorua và để vào tủ hút (vì SO_2 thoát ra), không lắc. Sau một ngày đêm hỗn hợp trong bình cầu biến thành keo đông–có màu da cam pha lục đẹp, đặc như xà phòng lỏng. Nếu nút kín thì keo đông có thể chịu đựng được vài tuần, sau đó sẽ đục.

NATRI COBANTINITRIT

Natrium cobaltinitrosum	*Cobalt sodium nitrite*	*Natrium cobaltinitrit*

$Na_3Co(NO_2)_6.1/2H_2O$ TLPT 412,99

Tính chất

$Na_3Co(NO_2)_6.1/2H_2O$ là chất bột mịn vàng, bền ngoài không khí. Không thể tách được nước kết tinh bằng cách đun nóng vì khi đó thành phẩm bị phân hủy. Rất dễ tan trong nước, không tan trong rượu và ête. Dung dịch nước không bền.

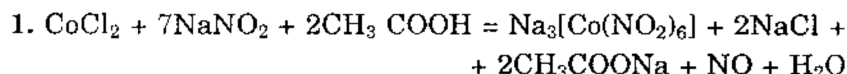
Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4219–48 thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa 13,5–14,5% Co, không quá 0,05% chất không tan trong nước, và 0,02% sunfat (SO_4).

Ngoài ra, dung dịch thành phẩm phải là thuốc thử nhạy đối với K^+ có nồng độ 0,05*mg* trong 25*ml* nước.

Điều chế

Cả hai phương pháp trình bày dưới đây đều cho thuốc thử *tinh khiết*, phương pháp thứ nhất cho dung dịch thành phẩm, phương pháp thứ hai cho thành phẩm tinh thể.


1. $CoCl_2 + 7NaNO_2 + 2CH_3COOH = Na_3[Co(NO_2)_6] + 2NaCl + 2CH_3COONa + NO + H_2O$

Hòa tan 50*g* $CoCl_2.6H_2O$ (*t.k*)(*) trong 50*ml* nước nóng và 150*g* $NaNO_2$ (*tinh khiết*) trong 500*ml* nước nóng; các dung dịch để

(*) Có thể thay bằng 60g $Co(NO_3)_2.6H_2O$.

nguội đổ vào nhau. Vừa liên tục khuấy, vừa thêm 50*ml* CH_3COOH 50% vào hỗn hợp *(trong tủ hút)*. Để yên chất lỏng, sau đó tách kết tủa ra và lọc, nước lọc chính là thuốc thử điều chế.

2. Làm lạnh dung dịch 150*g* $NaNO_2$ (*kỹ thuật*) trong 150*ml* nước ấm đến 40–50° (khi đó một ít lượng $NaNO_3$ tách ra), thêm vào dung dịch 50*g* $CoCl_2.6H_2O$ và sau đó đổ vào từng lượng nhỏ 50*ml* Ch_3COOH 50%. Sau đấy cho dòng không khí mạnh đi qua trong vòng nửa giờ để đuổi các nitơ oxyt. Khi đó một lượng kết tủa đáng kể tạo nên, để tiếp tục kết tủa người ta để yên dung dịch trong vòng 2 giờ.

Lọc chất lỏng và cẩn thận lọc hút kết tủa. Nếu nước lọc không hoàn toàn trong suốt thì lọc lần nữa qua chính phễu lọc đó, tuy nhiên cố tránh điều đó vì lọc rất chậm. Kết tủa đồng thời với $Na_3Co(NO_2)_6$ bằng cách thêm 250*ml* rượu vào dung dịch (để kết tủa khỏi tách ra dưới dạng chất bột rất mịn), tốt hơn cả là nên vừa liên tục khuấy vừa rót rượu vào thành từng tia nhỏ. Sau vài giờ, lọc hút muối tách ra, rửa với 100*ml* rượu (mỗi lần 25*ml*) và 50*ml* ête (mỗi lần 25*ml*) và phơi khô ngoài không khí. Thu được 50–53*g*. Thành phẩm điều chế được còn chưa hoàn toàn tinh khiết và thường không tạo với nước dung dịch trong suốt.

Muốn tinh chế đến cùng thì hòa tan thành phẩm trong lượng nước lạnh gấp rưỡi. Lọc bỏ kết tủa không tan còn lại không đáng kể đi và rót vào nước lọc trong suốt một thể tích rượu bằng thể tích nước lọc. Rượu này đã được axit hóa bằng axit axetic (đến nồng độ 1–1,3%).

Lọc hút kết tủa tách ra, rửa với rượu và ete, sấy khô ở nhiệt độ không quá 80°, thu được 40*g*.

NITRI DICROMAT

Natrium bichromicum *Sodium bichromate* *Natrium bichromat*

$Na_2Cr_2O_7.2H_2O$ TLPT 298,03

Tính chất

$Na_2Cr_2O_7.2H_2O$ là những tinh thể hình kim hay hình thoi đơn tà màu đỏ vàng nhạt, mất nước kết tinh ở trên 30°; ở 84° nóng chảy

trong nước kết tinh; ở 110° hoàn toàn chuyển thành muối khan. Muối khan là chất bột đỏ da cam có t.l. riêng 2,5 nóng chảy ở 320° và 400° thì phân hủy cho thoát ra oxy. Rất hút ẩm, rất dễ tan trong nước, tạo thành dung dịch màu da cam, có phản ứng axit.

Bảng 248 – *Độ tan $Na_2Cr_2O_7$ trong nước*

t°C	$Na_2Cr_2O_7$ %	t°C	$Na_2Cr_2O_7$ %	t°C	$Na_2Cr_2O_7$ %
0	62,0	40	68,8	80	79,4
10	63,0	50	71,3	83	80,6
20	64,3	60	73,9	98	81,24
30	66,3	70	76,4		

Bảng 249 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $Na_2Cr_2O_7$*

$Na_2Cr_2O_7$ %	d_4^{15}	$Na_2Cr_2O_7$ %	d_4^{15}	$Na_2Cr_2O_7$ %	d_4^{15}
1	1,006	12	1,084	26	1,179
2	1,013	14	1,098	30	1,207
4	1,027	16	1,112	35	1,244
6	1,041	18	1,126	40	1,279
8	1,056	22	1,153	45	1,312
10	1,070			50	1,342

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4237–48, thành phẩm tất cả các hạng phải chứa ít nhất 99% $Na_2Cr_2O_7.2H_2O$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Na_2Cr_2O_7.2H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,003	0,01
Clorua (Cl)	0,005	0,02
Sunfat (SO_4)	0,025	0,05
Chất kết tủa với amoniac (Al, Fe, Cr, v.v...)	0,01	0,025
Muối Canxi (Ca)	0,01	0,02

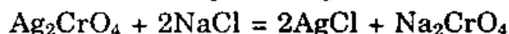
Điều chế

1. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k* người ta hòa tan 100*g* K_2CrO_4 và 166*g* $Na_2SO_4.10H_2O$ ở 100^o với lượng nước càng ít càng tốt và làm nguội dung dịch thu được đến 34^o, lọc hút nhanh kết tủa K_2SO_4 thêm vào nước lọc dung dịch 26*g* H_2SO_4 trong 10*ml* nước, cô cho đến khi kết tinh và làm lạnh bằng nước đá. Lọc tinh thể $Na_2SO_4.10H_2O$ tách ra, nước lọc lại đem cô cho đến xuất hiện váng tinh thể và để nguội.

Cẩn thận lọc hút tinh thể vừa tách ra và kết tinh lại với một lượng nước rất ít.

2. Quá trình điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* từ natri dicromat kỹ thuật khá phức tạp và lượng thuốc thử dùng để tách tạp chất này hay khác phụ thuộc vào lượng tạp chất đó. Lượng thuốc thử chỉ ra dưới đây là đối với nguyên liệu chứa 90% $Na_2Cr_2O_7$: 0,6% Na_2SO_4 và 2% NaCl.

Hòa tan 200*g* natri dicromat trong 200*ml* nước và lọc qua giấy lọc kép. Để loại Ca^{2+} người ta đem cô nước lọc đến còn nửa thể tích và để nguội. Khi đó, 12–15*g* tinh thể có lẫn muối canxi sẽ tách ra. Lọc hút chúng, pha loãng nước lọc thành gấp đôi thể tích và để loại Cl^-, người ta vừa lắc vừa thêm từng lượng nhỏ Ag_2CrO_4 (tất cả khoảng 10*g*); cho đến khi thấy rõ kết tủa nâu đỏ Ag_2CrO_4 chuyển hết thành AgCl trắng.



$$Ag_2CrO_4 + 2NaCl = 2AgCl + Na_2CrO_4$$

Để thử xem Cl^- đã kết tủa hoàn toàn hay chưa, người ta pha loãng 2*ml* dung dịch đã lọc với 8*ml* nước, axit hóa HNO_3 (*t.k.h.h,* t.l. riêng 1,2) kết tủa hoàn toàn nếu dung dịch không bị đục trong vòng 10*ph*. Trong trường hợp bị đục, thì thêm lượng nhỏ Ag_2CrO_4 nữa.

Để loại ion SO_4^{2-}, người ta rót(*) dung dịch $BaCr_2O_7$ vào,

---

(*) Muốn điều chế dung dịch $BaCr_2O_7$, người ta pha rồi lọc dung dịch 6g CrO_3(*t.k.h.h*) trong 4*ml* nước nóng và dung dịch 3g $Ba(OH)_2.8H_2O$ trong 2ml nước nóng. Khi còn đang nóng, rót dung dịch thứ hai vào dung dịch thứ nhất. Khi rót chung, sẽ có một ít $BaCrO_4$ kết tủa, điều đó không ảnh hưởng gì đến phản ứng.

khuấy đều và đun nóng 1,5–2 giờ, sau đó lấy một mẫu thử để kiểm tra SO_4^{2-}. Muốn thế, pha loãng 2*ml* dung dịch đã lọc với 6–8*ml* nước, axit hóa với 2–3*ml* HCl (*t.k.h.h*, t.l. riêng 1,12) và thêm từ một đến hai giọt dung dịch $BaCl_2$ 5%, sau khi để yên 2 giờ dung dịch không bị đục là được. Nếu còn có SO_4^{2-} thì lại thêm lượng nhỏ $BaCr_2O_7$ vào dung dịch. Sau khi loại hết SO_4^{2-}, người ta thử Ba^{2+}. Pha loãng 2*ml* dung dịch đã lọc với 4*ml* nước và thêm từ một đến hai giọt H_2SO_4 10%. Trong khoảng nửa giờ, dung dịch không bị đục là được. Khi thêm Bari dicromat cần phải hết sức cẩn thận, để cho có thể loại hết SO_4^{2-} mà vẫn không đưa ion Ba^{2+} thừa vào.

Lọc dung dịch dicromat, đem cô trên nồi cách thủy cho đến xuất hiện váng tinh thể và để nguội đến nhiệt độ phòng, không quên sấy dung dịch.

Lọc hút tinh thể vừa tách ra (130–135*g*), sấy khô ở 35–40°, thường xuyên trộn đều, xong cho vào lọ có nút nhám.

Phương pháp vừa trình bày khá phức tạp, vì vậy chỉ nên áp dụng khi phải tinh chế một lượng lớn $Na_2Cr_2O_7$.

3. Có thể điều chế $Na_2Cr_2O_7$ tinh khiết bằng phương pháp kết tinh lại thông thường, nhưng hiệu suất sản phẩm thuốc thử quá bé, cho nên phương pháp đó chỉ có lợi đối với các mục đích phòng thí nghiệm.

Hòa tan $Na_2Cr_2O_7$ kỹ thuật để được dung dịch t.l. riêng ~ 1,45, để yên trong khảong ba ngày đêm và hút dung dịch bằng xiphông. Sau đó, cô dung dịch đến t.l. riêng 1,8–1,82 ở 120° và làm nguội đến 35° để kết tinh. Rửa tinh thể (hiệu suất 40%) với nước lạnh và lặp lại tất cả công việc chế hóa từ hai đến ba lần nữa.

Sấy khô thành phẩm vừa điều chế ở nhiệt độ không quá 70°.

NATRI DHYDROPHOTPHAT

Natrium phosphoricum monobasicum *Sodiumphosphate monobasic* *Natriumphosphat einbasisch*

$NaH_2PO_4.2H_2O$ TLPT 56,020

Tính chất

$NaH_2PO_4.2H_2O$ là những tinh thể hình thoi, không màu, có t.l. riêng 2,04. Ở 57,4°, nóng chảy trong nước kết tinh, ở 100° mất nước. Tiếp tục đun nóng đến 200° thì tạo thành diphotphat $Na_2H_2P_2O_7$.

Bảng 250 – *Độ tan NaH_2PO_4 trong nước*

t°C	NaH_2PO_4 %	t°C	NaH_2PO_4 %	t°C	NaH_2PO_4 %
0	36,7	40	58,0	80	67,5
10	41,1	50	61,3	90	69,3
20	46,0	60	64,2	100	71,2
30	51,5	70	65,5		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 245–41, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99,0% $NaH_2PO_4.2H_2O$, còn thành phẩm *t.k* ít nhất 98,0%, pH dung dịch phải trong khoảng 4,2–4,6. Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $NaH_2PO_4.2H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,01	0,02
Clorua (Cl)	0,005	0,01
Sunfat (SO_4)	0,01	0,02
Sắt (Fe)	0,002	0,005
Chất kết tủa với amoniac	0,01	0,02
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001	0,005
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,002	0,005
Asen (As)	0,0002	0,0005

Điều chế

1. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k,* người ta thêm 10*ml* nước dihydro sunfua để kết tủa As, vào dung dịch chứa 200*g* H_3PO_4 kỹ thuật trong 100*ml* nước. Sang ngày sau, lọc dung dịch và thêm vào nước lọc Na_2CO_3 (*t.k*) cho đến khi mẫu dung dịch thử (5*ml*) không làm thay đổi màu metyl tím và sau khi thêm một giọt H_3PO_4 sẽ cho phản ứng axit rõ với metyl da cam. Đun sôi 15*ph* để đuổi CO_2, lọc và vừa làm lạnh vừa khuấy nước lọc. Lọc hút tinh thể và phơi khô ở nhiệt độ phòng. Thu được 180*g*.

2. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t,* người ta thêm 17–18*ml* H_3PO_4 (t.l. riêng 1,7) vào dung dịch 90*g* $NaH_2PO_4.12H_2O$ (*t.k.p.t*) trong 60*ml* nước cho đến khi có phản ứng axit rõ với quỳ. Để yên dung dịch trong vòng 2–3 giờ, thêm 0,1*g* than hoạt tính lọc, cô cho đến khi tạo thành váng, rồi vừa làm lạnh vừa kết tinh. Muối lọc hút và phơi khô ngoài không khí.

Cô nước cái sẽ thu được thành phẩm, nhưng cần phải kết tinh lại trong nước.

Thu được khoảng 80*g* (90%).

NITRI DITHIONIT

(Natri hyposunfit)

Natrium hydrosulfurosum	*Sodium hydrosulfite* *Sodium hyposulfite*	*Natrium hydrosulfit*

$Na_2S_2O_4.\ 2H_2O$ LLPT 210,146

Tính chất

$Na_2S_2O_4$. $2H_2O$ là những tinh thể lăng trụ lấp lánh như gương. Khô thì bền ngoài không khí trong khoảng vài ngày, nhưng nhiệt độ ẩm thì nhanh chóng bị oxy hóa thành $Na_2S_2O_5$ dần dần xảy ra oxy hóa khử:



$$2Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_3 + Na_2S_2O_5.$$

$Na_2S_2O_4$ khan là một chất bột trắng mịn rất cứng.

Rất dễ tan trong nước, không tan trong rượu. Dung dịch nước rất háo oxy.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BĐD 158–40, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 85% $Na_2S_2O_4$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $Na_2S_2O_4$ hạng *t.k.p.t* là (%):

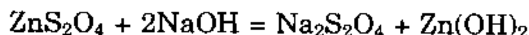
Thiosunfat ($Na_2S_2O_3$)	2,5
Sunfat (Na_2SO_4)	5
Sunfit (Na_2SO_3)	5
Natri clorua (NaCl)	1,5
Kim loại nặng nhóm H_2S và $(NH_4)_2S$	0,03

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta làm như sau:



$$Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4$$



$$ZnS_2O_4 + 2NaOH = Na_2S_2O_4 + Zn(OH)_2$$

Cho vào bình cầu ba cổ, dung tích 1,5–2*l*, có lắp ống dẫn khí, nhiệt kế và que khuấy, 50*g* bụi kẽm (chứa ít nhất 92% Zn) và 150*ml* nước, bình cầu được ướp lạnh bằng tuyết hay nước đá; mở ámy khuấy và cho dòng SO_2 đi qua với tốc độ thế nào để cho khi bị hấp thụ hầu như hoàn toàn và nhiệt độ không cao quá 30–35° *(trong tủ hút mạnh!).*

Thỉnh thoảng lấy mẫu chất lỏng ra xem. Khi thấy xuất hiện màu vàng nhạt (sau 30–50*ph*), ngừng thổi SO_2 và tiếp tục khuấy vừa thêm dung dịch đã lọc chứa 60*g* NaOH trong 400*ml* nước. Sau khi khuấy 5*ph*, đóng máy lại, để yên chất lỏng trong 20*ph*, sau đó lại khuấy 5*ph* và sau 20*ph* lại khuấy 5*ph*.

Lọc hút nhanh dung dịch vừa làm lạnh nước lọc bằng nước đá vừa cho NH_3 đi qua. Sau 0,5–1 giờ kết tủa[*] tinh thể tách ra. Khi đó ngừng cho NH_3 đi qua, khuấy dung dịch 20–30*ph*, để yên trong 30*ph* và cố đổ cho hết dung dịch ra khỏi tinh thể. Đổ 80–

[*] Làm lão hoá bằng NH_3 để hạ độ tan của muối. Thay cho NH_3 có thể kết tủa sản phẩm bằng NaCl, nhưng chất này lại làm bẩn thành phẩm.

100*ml* rượu cho vào ngập tinh thể, khuấy 30*ph* và thay rượu. Rửa như vậy bốn lần. Hydrat tinh thể điều chế được chứa 99,4–99,5% $Na_2S_2O_4 . 2H_2O$.

Muốn điều chế dithionit khan thì vừa khuấy vừa đun nóng, càng nhanh càng tốt, dung dịch amoniac với tinh thể vừa tách ra, trên nồi cách thủy 65–70°, giữ hai giờ ở nhiệt độ đó và làm nguội. Lọc hút muối, rửa với rượu trong tủ sấy chân không ở 55–60° trong khoảng 2–3 giờ. Làm nguội thành phẩm chân không và chuyển nhanh sang lọ có nút nhám, tránh dấu vết của hơi nước. Thu được 45–60*g* thành phẩm có hàm lượng $Na_2S_2O_4$ là 83–87%.

Bị chú: tất cả công việc chế hóa khi thêm NaOH phải tiến hành dưới lớp dầu hỏa mỏng (4*mm*) để tránh cho thành phẩm khỏi bị oxy hóa.

Để làm mất mùi dầu hỏa, người ta đổ benzen khô vào ngập thành phẩm vừa điều chế, lọc hút và sấy khô 20*ph* ở 58–60°.

NATRI FLORUA

Natrium fluoratum *Sodium fluoride* *Natrium fluorid*

NaF TLPT 41,99

Tính chất

NaF là những tinh thể nhỏ, màu trắng, thuộc hệ chính phương, t.l. riêng 2,77, tan trong nước cho phản ứng kiềm. T chảy 988°. T sôi 1693°.

Bảng 251 – *Độ tan NaF trong nước*

t°C	NaF %	t°C	NaF %
15	3,85	21	4,00
18	4,22	25	4,03

Bảng 252– *Tỷ trọng các dung dịch nước NaF*

NaF %	d_4^{18}	NaF %	d_4^{18}
1	1,0092	4	1,0409
2	1,0098	5	1,0515
3	1,0304		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4463–48, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 98% NaF.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm NaF là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,05	0,1
Clorua (Cl)	0,005	0,01
Sunfat (SO_4)	0,5	0,1
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,005	0,01
Sắt (Fe)	0,005	0,01
Độ axit (HF)	0,2	0,5
Độ kiềm (Na_2CO_3)	1,0	1,5
Muối của H_2SiF_6 cho thành phẩm có phản ứng axit (Na_2SiF_6)	0,4	0,8
Axit silic cho thành phẩm có phản ứng kiềm (SiO_2)	0,05	0,1

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm *t.k.p.t* người ta la như sau:

Giữ yên dung dịch 400*g* NaOH (*kỹ thuật*) trong 500*ml* nước trong 10–12 ngày và cẩn thận tách chất lỏng khỏi kết tủa Na_2CO_3. chia 1050*ml* dung dịch chứa 135*g* NH_4HF_2 (xem điều chế) thành ba phần bằng nhau và đổ vào ba lọ. Lọc thứ nhất thêm 170*ml* dung dịch NaOH 45% (xen điều chế). Lọ thứ hai và ba thêm 70*ml* NaOH. Khi thêm NaOH, thì khuấy mạnh chất lỏng trong vòng vài phút.

Sau khi NaF khó tan kết tủa trong bình thứ nhất, người ta đổ chất lỏng ở đây vào bình thứ hai, rồi sau khi khuấy mạnh và NaF kết tủa trong bình này, lại đổ chất lỏng ở đây vào bình thứ ba (làm như vậy có lợi: giảm hao tốn NaOH vì đáng lý ra phải dư nó).

Lọc hút kết tủa tinh thể NaF và rửa với nước để loại SO_4^{2-}, Cl^- và NaOH thừa. Sấy khô muối đã rửa ở 35–40° và bảo quản trong lọ tráng parafin.

Thu được 90*g* (63%).

NATRI FLOSILICAT

Natrium silicofluoricum	*Sodium fluosilicate*	*Natrium silicofluorid Fluorkieselwasserstoff saures natrium*

Na_2SiF_6 TLPT 188,07

Tính chất

Na_2SiF_6 là chất bột tinh thể trắng có t.l. riêng 2,68, ít tan trong nước và không tan trong rượu.

Bảng 253 – *Độ tan Na_2SiF_6 trong nước*

t°C	Na_2SiF_6 %	t°C	Na_2SiF_6 %
10	0,53	50	1,27
20	0,66	100	2,4

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT N° 222–40, thành phẩm *t.k.p.t,* phải chứa ít nhất 99% Na_2SiF_6, còn thành phẩm *t.k,* ít nhất 97%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm Na_2SiF_6 là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Axit tự do (HF)	0,03	0,1
Natri florua (NaF)	0,5	1,0
Độ ẩm	0,05	1,0
Clorua (Cl)	0,005	0,02
Sunfat (SO_4)	0,05	0,1
Canxi (Ca)	0,05	0,1
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,005	0,01
Sắt (Fe)	0,01	không tiêu chuẩn hóa

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k*, người ta rót ít một, 280*g* dung dịch H_2SiF_6 (qui ra muối khan là 90*g*) vào dung dịch, 66*g* Na_2CO_3 (*t.k*) trong 200*ml* nước. Lọc kết tủa muối tách ra và sấy khô trong bát palatin ở 120°.

NATRI FOMAT

Natrium formicum *Sodium formiate* *Natrium formiat*

HCOONa.$2H_2O$ TLPT 104,042

Tính chất

HCOONa.$2H_2O$ là những tinh thể không màu, hút ẩm, tan trong nước và rượu. T chảy 253°.

Bảng 254 – *Độ tan HCOONa trong nước*

t°C	HCOONa %	t°C	HCOONa %	t°C	HCOONa %
9	30,5	25	50,0	80	57,6
10	37,7	40	51,8	100	61,4
15	41,9	60	54,6	123	66,2
20	46,5				

Bảng 255 – *Tỷ trọng các dung dịch nước HCOONa*

HCOONa %	d_4^{18}	HCOONa %	d_4^{18}	HCOONa %	d_4^{18}
1	1,0049	10	1,0630	18	1,1164
2	1,0112	12	1,0762	20	1,1300
4	1,0239	14	1,0895	22	1,1439
6	1,0368	16	1,1029	24	1,1680
8	1,0498				

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 5559–50, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99,5% natri fomat (sấy khô ở 100–110° cho đến trong lượng không đổi; qui ra muối khan), còn thành phẩm *t.k* ít nhất 99%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $HCOONa.2H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,005	0,02
Sunfat (SO_4)	0,02	0,08
Sắt (Fe)	0,001	0,003
Kim loại nặng nhóm H_2S	0,0005	0,001

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta vừa khuấy vừa thêm từ 120*g* axit fomic HCOOH kỹ thuật 85% và 200*g* $naHCO_3$, khi đó hỗn hợp phải có phản ứng kiềm. Thêm 0,5*g* than hoạt tính đun nóng 1–2 giờ và kiểm tra Fe^{3+} bằng nước dihydro sunfua. Nếu có sắt thì thêm một ít nước dihydro sunfua vào dung dịch và lọc.

Axit hóa dung dịch bằng HCOOH (gần 8*ml*) cho đến khi có phản ứng axit với quỳ, cô đến t.l. riêng 1,29 (ở 80°) và để nguội đến 20°. Khi đó 5–10*g* $HCOONa.2H_2O$ chưa hoàn toàn tinh khiết tách ra. Lọc dung dịch đem cô trên nồi cách cát cho đến sôi (115°) và làm lạnh bằng nước đá. Lọc hút các tinh thể và rửa với rượu. Thuốc được 130*g* (88%).

NATRI HỖN HỐNG

Natrium amalgam *Sodium amalgam* *Natrium amalgam*

Tính chất

Hỗn hống chứa đến 1% Na là chất lỏng, từ 1 đến 2,5% là chất bột nhão, và cao hơn là chất tinh thể rắn. Ở ngoài không khí, hỗn hống bị phủ màng NaOH do phản ứng với oxy và hơi nước của không khí. Nó phân hủy nước cho hydro thoát ra, tuy nhiên chậm hơn rất nhiều so với natri tinh khiết.

Điều chế

Điều chế hỗn hống natri cần phải tiến hành (trong tủ hút) mang kính bảo vệ và găng tay.

1. Muốn điều chế hỗn hống, 1,5%. Người ta cho vào bình hình nón làm bằng thủy tinh molipden, dung tích 250*ml* 15*g* natri vừa cắt ra và đổ lên trên nó một lớp 1–3 *cm* dầu khoáng có điểm sôi cao (ví dụ dầu vazơlin). Đun nóng bình trên bếp điện cho đến khi natri nóng chảy. Khi đó từ phễu nhỏ giọt rót nhanh vào 935*g* thủy ngân (để tránh bắn lên miệng bình, người ta đậy bằng miếng cactông có lỗ cho cuống phễu). Sau đó, lấy nút đậy bình và lắc cho đến khi các tiểu hỗn hống rắn biến đi. Nhanh chóng làm nguội bình, đổ dầu đi và rửa hỗn hống bằng benzen hay ligroin nguyên chất.

Thu được 950*g* hỗn hống 10%. Bằng cách như vậy có thể điều chế hỗn hống 3%.

2. Muốn điều chế hỗn hống 10% thì đun nóng đến 150–200° 3*kg* thủy ngân trong nồi hơi bằng sắt đặt trong tủ hút và cho vào đấy 300*g* natri cục làm nhiều lần, mỗi lần cho vào 5*g* và càng nhanh càng tốt, cục này tiếp cục kia. Mỗi cục cho vào phải làm xuất hiện ngọn lửa; nếu không phải đun mạnh lên và trộn khối trong nồi hơi bằng đũa sắt. Đổ khối lỏng ra trên lá sắt, khi đó đông đặc, người ta đã đập thành từng cục và cho những cục đang còn nóng này vào lọ đậy kín.

3. Muốn điều chế hỗn hống thành từng lá nhỏ, người ta đổ hỗn hống nóng, lỏng vào xylen đang được khuấy mạnh bằng máy khuấy, sau đó lọc qua lọc khô và sấy khô nhanh (tốt hơn trong chân không).

Thử

Muốn xác định hàm lượng natri, người ta cho 10*g* hỗn hống vào 100*ml* nước và để yên hỗn hợp cho đến khi hydro ngừng thoát ra, thỉnh thoảng lắc. Sau đó chuẩn độ dung dịch bằng axit clohydric 1*N* với chất chỉ thị phải là metyl da cam.

NATRI HYDROCACBONAT

Natrium bicarbonicum Sodium bicarbonate Natrium bicarbonat

$NaHCO_3$ TLPT 84,01

Tính chất

$NaHCO_3$ là chất bột tinh thể trắng như bông, tan trong nước và hầu như không tan trong rượu. Ở 350–400° mất nước chuyển thành Na_2CO_3. Ngay cả ở ngoài không khí, ở nhiệt độ phòng, muối cũng mất đi một lượng CO_2 trông thấy.

$NaHCO_3$ kết tinh dưới dạng những thỏi nhỏ hình tứ giác.

Bảng 256 – *Độ tan $NaHCO_3$ trong nước*

t°C	$NaHCO_3$ %	t°C	$NaHCO_3$ %	t°C	$NaHCO_3$ %
0	6,45	20	8,67	45	12,17
10	7,58	30	9,96	50	12,67
15	8,09	40	11,27	60	14,09

Bảng 257 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $NaHCO_3$*

$NaHCO_3$ %	d_4^{18}	$NaHCO_3$ %	d_4^{18}	$NaHCO_3$ %	d_4^{18}
1	1,0059	4	1,0280	7	1,0505
2	1,0132	5	1,0354	8	1,0581
3	1,0206	6	1,0429		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

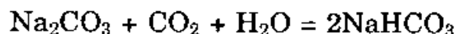
Theo TCQG 4201–48, thành phẩm *t.k.h.h* và *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 98,5% $NaHCO_3$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $NaHCO_3$ là (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01	0,02
Clorua và clorat (Cl)	0,002	0,005	0,01
Lưu huỳnh tổng cộng (qui ra SO_4)	0,005	0,005	0,01
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,0005	0,001	0,002
Photphat (PO_4)	0,001	0,002	0,005
Axit silic (SiO_2)	0,002	0,003	0,02

Canxi và magiê CaO và $Mg_2P_2O_7$)	0,005	0,01	0,02
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,001	0,02
Sắt (Fe)	0,0005	0,001	0,002
Kali (K)	0,01	0,02	0,04
Chất kết tủa với amoniac	0,003	0,007	0,03

Điều chế



$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3$$

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t*, người ta đun nóng đến 40° dung dịch Na_2CO_3 (*t.k*) đã được bão hòa ở nhiệt độ thấp; cho vào bình có thành dày, dung dịch 1*l*, rồi đậy bình bằng nút cao su có ống dẫn khí ngắn, uốn cong ở phần cuối và nối giáp tiếp với bình Kíp, chứa đá vôi và axit clohydric. Cho dòng CO_2 đi qua bình Tisekô có chứa nước để rửa khí và kiểm tra tốc độ hấp thụ.

Đặt bình trên máy lắc và lắc đến khi nào dung dịch ngừng hấp thụ khí CO_2. khi đó ngừng lắc, mở nút và đuổi không khí tập trung trong bình bằng dòng CO_2 rồi lặp lại động tác bão hòa CO_2, thêm từ từ một đến hai lần nữa.

Rửa gạn tinh thể $NaHCO_3$ vừa tách ra bằng nước đá, lọc hút và rửa bằng nước đá cho đến khi nào mẫu nước tạo thành màu hồng nhạt với phenolphtalein là được. Muối phơi khô trên kính ở nhiệt độ phòng.

Tốc độ quá trình trước hết phụ thuộc vào áp suất khí CO_2.

NATRI HYDROPHOTPHAT

Natrium phosphoricum	*Sodium phosphate dibasis*	*Natrium phosphat zweibasisch*

$Na_2HPO_4.12H_2O$ TLPT 358,157

Tính chất

$Na_2HPO_4.12H_2O$ là những tinh thể lăng trụ đơn tà, trong suốt, không màu, có t.l. riêng 1,63, bị lên hoa nhanh khi để ngoài không khí. Tan trong nước, cho phản ứng kiềm (đối với dung dịch 0,1–1,0*N* thì pH gần 9,0) và không tan trong rượu. T

chảy 38° (trong nước kết tinh). Khi sấy khô ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy một ít, thì cho dihydrat, đó là chất bột trắng, bền ngoài không khí có độ ẩm tương đối dưới 50°. Ở 100°, mất hết nước kết tinh, ở 250° phân hủy thành natri diphotphat $Na_4P_2O_7$. khi kết tinh từ dung dịch nước ở nhiệt độ dưới 30° thì tách ra heptahydrat $Na_2HPO_4.7H_2O$.

Bảng 258 – *Độ tan Na_2HPO_4 trong nước*

t°C	Na_2HPO_4 %	t°C	Na_2HPO_4 %
0	1,8	48,4	44,1
10	3,7	59	47,6
15	5,1	70	48,7
20	7,2	78,5	48,9
25	10,5	85	49,3
36	30,0	95	51,0
40	35,6		

Bảng 259 – *Tỷ trọng các dung dịch nước Na_2HPO_4*

Na_2HPO_4 %	d_4^{18}	Na_2HPO_4 %	d_4^{18}
1	1,009	4	1,043
2	1,020	6	1,055
3	1,031	8	1,067

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

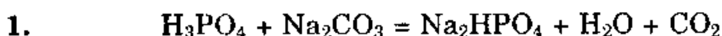
Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Na_2HPO_4.12H_2O$ (Theo TCQG 4172–48) là (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,002	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,001	0,003	0,005
Nitrat (NO_3)	0,0005	0,001	0,002
Sunfat (SO_4)	0,005	0,02	0,04
Magiê (Mg)	0,001	0,001	0,003
Sắt (Fe)	0,0005	0,001	0,003
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,001	0,002
Asen (As)	0,0005	0,001	0,002

Ngoài ra phải thử phản ứng dung dịch nước của thành phẩm.

Hòa tan 3*g* thành phẩm trong 30*ml* nước, lọc và thêm ba giọt dung dịch rượu phenolphtalein 1%. Màu hồng vừa xuất hiện không biến mất thì rung hòa bằng dung dịch HCl 1*N* (với một lượng đối hạng *t.k.p.t* không quá 0,5*ml*, đối với hạng *t.k.* không quá 1*ml*). Đun sôi dung dịch 2*ph* và để nguội. Màu không được xuất hiện lại.

Điều chế



1. $H_3PO_4 + Na_2CO_3 = Na_2HPO_4 + H_2O + CO_2$

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t*, người ta cho vào chén sứ sâu H_3PO_4 20% (*t.k.p.t*), sau khi đun nóng nó trên nối cách thủy thì thêm dung dịch Na_2CO_3 bão hòa (*t.k.p.t*) vào cho đến khi chất lỏng nóng cho phản ứng kiềm yếu với phenolphtalein. Khi đó lọc dung dịch, cô nước lọc cho đến kết tinh và để nguội. Cho tinh thể lên phễu và sau khi chất lỏng chảy hết, thì làm khô giữa hai tờ giấy lọc ở nhiệt độ phòng.

2. Muốn điều chế thành phẩm "theo Zorenxen" ($Na_2HPO_4.2H_2O$) người ta rải thành lớp mỏng 100*g* muối $Na_2HPO_4.12H_2O$ thông thường (*t.k.p.t*) và sấy khô ở nhiệt độ không quá 37° cho đến khi mẫu thử muối khi nung đỏ bị mất đi trọng lượng bằng 25,28 ± 0,1%.

Thu được 50*g*.

NATRI HYDROSUNFAT

Natrium bisulfuricum *Sodium bisulfate* *Natrium bisulfat*

$NaHSO_4.H_2O$	TLPT	138,081
$NaHSO_4$	TLPT	120,065

Tính chất

$NaHSO_4.H_2O$ là những tinh thể lớn, không màu, hút ẩm, thuộc hệ đơn tà, tan trong nước cho phản ứng mạnh. T chảy 58,5°. Khi nung nóng, đầu tiên cho muối khan, sau đó cứ hai phân tử muối mất thêm một phân tử nước nữa, chuyển thành natri pyrosunfat.

$NaHSO_4$ khan là những tinh thể trong suốt thuộc hệ tam tà có t.l riêng 2,74, trở nên đục ngoài không khí, nhưng không hút ẩm. T chảy 186°.

Bảng 260 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $NaHSO_4$*

$NaHSO_4$ %	d_4^{20}	$NaHSO_4$ %	d_4^{20}	$NaHSO_4$ %	d_4^{20}
1	1,0059	8	1,0611	16	1,1271
2	1,0137	10	1,0773	18	1,1441
4	1,0293	12	1,0937	20	1,1614
6	1,0451	14	1,1103	22	1,1789

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTTTU 627–52, thành phẩm *t.k.p.t* và *t.k* phải chứa 98–100% $NaHSO_4$

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $NaHSO_4$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,02
Clorua (Cl)	0,001	0,002
Nitrat (NO_3)	0,001	0,002
Photphat (PO_4)	0,00025	0,0005
Asen (As)	0,00005	0,0001
Canxi (Ca)	0,0025	0,005
Magiê (Mg)	0,0005	0,0015
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,0007
Sắt (Fe)	0,0002	0,0007
Axit silic và chất kết tủa của amoniac	0,01	0,02

Điều chế

1. Muốn điều chế thành phẩm hydrat *t.k.p.t*, người ta hòa tan 90*g* $Na_2SO_4.10H_2O$ (*t.k.p.t*) trong 160*g* H_2SO_4 19% (*t.k.p.t*). cô dung dịch trên nồi cách thủy và để nguội. Lọc hút tinh thể và cho vào lọ đậy kín.

2. Muốn điều chế $NaHSO_4$ khan, người ta nung hỗn hợp 71*g* Na_2SO_4 (*t.k*) và 49*g* H_2SO_4 (*t.k*, t.l riêng 1,84) cho đến khi trong suốt hoàn toàn. Đổ khối nóng chảy vào bát platin hay bát sứ được làm lạnh bằng nước. Khi đã hóa rắn nghiền khối đó thành từng cục nhỏ và cho vào lọ.

NATRI HYDROSUNFIT

Natrium bisulfurosum — *Sodium disulphite*, *Sodium sulphite hydrogen* — *Natrium bisulfit*

$NaHSO_3$ TLPT 104,07

Tính chất

$NaHSO_3$ chỉ tồn tại trong dung dịch; khi kết tinh thì nó tách ra muối $Na_2S_2O_5$. dung tích có mùi xốc của anhydrit sunfurơ.

Điều chế

Xem "*Natri pyrosunfit*", mục 1 phần điều chế.

NATRI HYDROTACRRAT

Natrium bitartaricum — *Sodium bitartrate* — *Natrium biartrat*

$NaHC_4H_4O_6.H_2O$ TLPT 190,091

Tính chất

$NaHC_4H_4O_6.H_2O$ là những lăng trụ hình thoi trong suốt, tan được trong nước lạnh (10%) và nước nóng (36%).

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 5837–51, thành phẩm *t.k.p.t* và *t.k* phải chứa ít nhất 99% $NaHC_4H_4O_6.H_2O$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $NaHC_4H_4O_6.H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,005	0,01
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,002	0,005
Sắt (Fe)	0,002	0,005

Điều chế

Muốn điều chế thuốc thử tinh khiết, thì hòa tan 80–85*g* axit tactric (*t.k*) trong 380*ml* nước. Thêm 65–70*g* $Na_2CO_3.10H_2O$ (*t.k*) vào một nửa dung dịch cho đến khi có phản ứng trung hòa với chàm bromthymol. Lọc dung dịch thu được vào một nửa lượng axit còn lại. Trong quá trình này, nhớ khuấy dung dịch axit. Lọc hút tinh thể muối axit tách ra và phơi khô trên giấy da cừu ở nhiệt độ phòng.

Thu được 70–75*g*.

NATRI HYDROXYT

Natrium causticum Natrium hydricum Natrium oxydatum hydricum — *Sodium hydroxide Caustic soda* — *Natrium hydroxyd Aetznatron*

NaOH TLPT 39,999

Tính chất

NaOH là khối tinh thể không màu, t.l riêng 2,02. hấp thụ nhanh CO_2 và nước của không khí, chảy rữa và biến thành Na_2CO_3. T chảy 327,6 ± 0,9°. T sôi 1388°. Dễ tan trong nước, tan nhiều trong rượu không tan trongête.

Khi hạn nhiệt độ các dung dịch nước đậm đặc xuống –8°, các tinh thể hydrat NaOH.1/2 H_2O, hệ đơn tà, sẽ tách ra.

Áp suất hơi nước trên NaOH gần bằng 0,16*mmHg*, chứng tỏ nó là chất làm khô tốt. Khi cho không khí ẩm chạy qua ống chứa NaOH, độ ẩm còn lại ở 25° tất cả là 0,16*mg* H_2O trong 1*l*.

Bảng 261 – *Độ tan NaOH trong nước*

t°C	NaOH %	t°C	NaOH %	t°C	NaOH %
18	51,70	80	75,83	205	85,5
40,25	56,74	110	78,15	265	91,6
57,85	62,85	159	81,09	298	96,7
62,2	66,45	102	83,0		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4328–48, thành phẩm *t.k.h.h* và *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 95% NaOH, còn thành phẩm *t.k* ít nhất 94%.

Bảng 262 – *Tỷ trọng các dung dịch nước NaOH*

Trọng lượng riêng	Na_2O %	NaOH %	Trong 100*ml*	
			Na_2Og	NaOHg
1,007	0,46	0,59	0,46	0,06
1,014	0,93	1,20	0,94	1,20
1,022	1,43	1,85	1,46	1,89
1,029	1,94	2,50	2,00	2,57
1,036	2,44	3,15	2,53	3,26
1,045	2,94	3,79	3,07	3,96
1,052	3,49	4,50	3,67	4,73
1,060	4,03	5,20	4,27	5,50
1,067	4,54	5,86	4,84	6,25
1,075	5,10	6,58	5,48	7,07
1,083	5,66	7,30	6,13	7,91
1,091	6,25	8,07	6,83	8,80
1,100	6,81	8,78	7,49	9,66
1,108	7,36	9,50	8,15	10,53
1,116	7,98	10,30	8,90	11,49
1,125	8,57	11,06	9,64	12,44
1,134	9,22	11,90	10,46	13,49
1,142	9,84	12,69	11,25	14,50
1,152	10,46	13,50	12,05	15,55
1,162	11,12	14,35	12,92	16,67
1,171	11,74	15,15	13,75	17,74
1,180	12,40	16,00	14,63	18,88
1,190	13,11	16,91	15,60	20,12
1,200	13,80	17,81	16,56	21,7
1,210	14,50	18,71	17,55	22,64

Trọng lượng riêng	Na_2O %	NaOH %	Trong 100*ml*	
			Na_2Og	NaOHg
1,220	15,23	19,65	18,58	23,97
1,231	15,79	20,60	19,66	25,36
1,241	16,70	21,55	20,72	26,74
1,252	17,43	22,50	21,82	28,17
1,263	18,21	23,50	23,00	29,68
1,274	18,97	24,80	24,17	31,19
1,285	19,77	25,50	25,40	32,77
1,297	20,60	26,58	26,72	34,47
1,308	21,43	27,65	28,00	36,17
1,320	22,35	28,83	29,50	38,06
1,332	23,25	30,00	30,97	39,96
1,345	24,18	31,20	32,52	41,96
1,357	25,19	32,50	34,18	44,10
1,370	26,14	33,73	35,81	46,21
1,383	27,13	35,00	37,52	48,41
1,397	28,18	36,36	39,37	50,79
1,410	29,18	37,65	41,14	53,09
1,424	30,27	39,06	43,10	55,62
1,438	31,37	40,47	45,11	58,20
1,453	32,57	42,02	47,32	61,06
1,468	33,77	43,58	49,57	63,98
1,483	35,00	45,16	51,91	66,97
1,498	36,22	46,73	54,26	70,00
1,514	37,52	48,41	56,81	73,29
1,530	38,83	50,10	59,41	76,65

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm NaOH là (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Clorua (Cl)	0,005	0,01	0,025
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01	0,03
Axit silic (SiO_2)	0,01	0,02	0,1
Photphat (PO_4)	0,003	0,005	0,01
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,001	0,001	0,001
Sắt (Fe)	0,0005	0,001	0,002
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Ag)	0,003	0,003	0,003
Canxi (Ca)	0,012	0,024	0,06
Natri cacbonat ($NaCO_3$)	1	2	4
Chất kết tủa với amoniac (Al_2O_3, Fe_2O_3)	0,01	0,02	0,1

Điều chế

Người ta điều chế thành phẩm hạng *t.k* bằng hai phương pháp đầu.

1. Hòa tan bốn phần Na_2CO_3 và 16 phần nước, rồi đun nóng trong nồi gang cho đến sôi. Đồng thời tôi một phần CaO đã nung kỹ trong bốn phần nước, cho từng lượng nhỏ bột nhão lỏng thu được vào dung dịch Na_2CO_3 cho đến khi mẫu thử chất lỏng đã lọc sủi bọt khi thêm axit clohydric vào. Trong trường hợp ngược lại, thì thêm vào một ít Ca $(OH)_2$ và tiếp tục đun sôi.

Khi phản ứng đã kết tủa (kiềm hóa) để lắng hỗn hợp tách chất lỏng trong suốt khỏi kết tủa $CaCO_3$, cho bay hơi nhanh trong bát gang, hay tốt hơn bằng bạc cho đến t.l riêng 1,33 (ứng với dung dịch 30%).

2. Cũng có thể đổ dung dịch Na_2SO_4 vào dung dịch $Ba(OH)_2$ cho đến khi mẫu thử đã lọc được axit hóa bằng axit clohydric không tạo thành kết tủa với Na_2SO_4 nữa, còn với $BaCl_2$ thì chỉ làm vẩn đục một ít không đáng kể. Để yên chất lỏng, dùng xi–phông hút lấy dung dịch trong suốt và làm bay hơi trong bát bạc.

3. Muốn điều chế dung dịch NaOH hầu như không có Na_2Co_3, người ta hòa NaOH thị trường với lượng nước bằng lượng chất tan ở trong bình đậy bằng nút cao su và để yên trong một ngày đêm. Tách dung dịch trong suốt khỏi kết tủa Na_2CO_3 và pha loãng với nước cất vừa đun sôi cho đến nồng độ cần thiết.

4. Muốn điều chế dung dịch NaOH 0,1*N*, hoàn toàn không chứa cacbonat thì cho từ từ 2–3*g* natri kim loại nguyên chất (*cẩn thận! Kính và găng tay!*), đã làm sạch lớp vỏ oxyt và cân trong dầu hỏa, vào cốc có 100*ml* rượu. Sau khi tất cả natri hòa tan, rót dung dịch vào bình cầu 1*l* và đổ thêm nước cất đã đun sôi vào cho đến vạch.

5. Những lượng lớn dung dịch NaOH hoàn toàn không chứa các muối cacbonat được điều chế như sau.

Dùng dao cắt lấy một cục natri dưới dạng hình hộp (~25*g*), rửa nó hai lần bằng xăng cho hết dầu hỏa, lau khô bằng giấy lọc rồi can. Sau đó trong một buồng khô nạp đầy khí nitơ người ta cắt mỗi mặt một lớp mỏng, rồi cân cục natri đã bị cắt. Có thể thực hiện động tác này ở trong không khí, nhưng phải thổi một dòng khí nitơ thật mạnh vào cục natri. Tính khối lượng natri cần lấy cho quá trình tổng hợp.

Cho natri vào bát platin cỡ 150*ml* đường kính 80*mm*. Đặt bát lên đế sứ lấy ở bình hút ẩm, cho bát cùng với đế sứ vào cốc thủy tinh molipden đường kính 90*mm*, cao 120*mm*. Đậy bát bằng một chiếc nút cao su có lắp ba ống. Trước chiếc cốc đặt một tấm chắn bảo vệ bằng thủy tinh hữu cơ.

Cho khí nitơ tinh khiết đi qua một ống trong 15*ph* (khí đi ra qua ống có kẹp vít). Vừa cho dòng khí nitơ đi qua, vừa nhỏ từng giọt nước cất hai lần không chứa CO_2 vào qua ống mao dẫn. Tốc độ nhỏ giọt được điều chỉnh bằng một cái kẹp có hạt cườm. Chỉ khi nào giọt trước phản ứng xong mới được cho giọt sau. Nước được nhỏ vào đến khi nào thu được dung dịch hoàn toàn trong suốt. Sau đó thả ống có kẹp vít xuống đến đáy bát, rồi dùng áp suất của nitơ để chuyển dung dịch kiềm vào lọ có gắn parafin.

Rửa bát từ ba đến bốn lần bằng nước, bằng cách cho nước vào qua ống mao dẫn. Pha loãng dung dịch kiềm vừa điều chế bằng nước cất hai lần đến nồng độ mang muốn.

NATRI HYPOCLORIT

Natrium hypochlorosum	*Sodium hypochlorite*	*Natrium hypochlorit*

NaClO TLPT 74,448

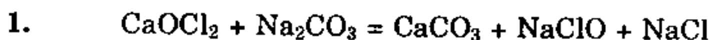
Tính chất

NaClO khan chưa biết. Dung dịch NaClO là chất lỏng không màu, có phản ứng kiềm, dần dần phân hủy thành NaCl, $NaClO_3$ và O_2 là chất oxy hóa mạnh, tốc độ phân hủy phụ thuộc vào nồng độ dung dịch và tạp chất kiềm tự do. Ngoài ánh sáng cũng như khi đun nóng, sự phân hủy diễn ra rất nhanh.

Dung dịch NaClO trước đây gọi là nước Labaracơ.

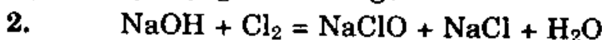
Khi cô dung dịch NaClO trong chân không có thể tách được hydrat không bền $NaClO.5H_2O$, nó dễ dàng chuyển thành $NaClO.H_2O$. Dihydrat phân hủy và nổ khi đun nóng đến 70°.

Điều chế



1. $CaOCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + NaClO + NaCl$

Muốn điều chế dung dịch NaClO người ta trộn cẩn thận trong 15*ph* 100*g* clorua vôi có hàm lượng clo hoạt động là 35–36% với 170*ml* nước và liên tục khuấy vừa thêm vào hỗn hợp dung dịch 70*g* Na_2CO_3 (*kỹ thuật*) trong 170*ml* nước. Khối hỗn hợp đầu tiên đặc, sau đó lại trở thành loãng. Khi lọc hút tách chất lỏng khỏi kết tủa $CaCO_3$ người ta lọc bằng vải gai. Thu được 320*ml* có hàm lượng clo hoạt động là 71–100*g/l*.



2. $NaOH + Cl_2 = NaClO + NaCl + H_2O$

Muốn điều chế dung dịch có nồng độ trung bình, người ta trộn 2*kg* dung dịch NaOH 50% với 2*kg* nước đập nhỏ, trong bình to cao và vừa làm thật lạnh bằng hỗn hợp sinh hàn vừa cho dòng khí clo lội qua cho đến khi trong lượng dung dịch tăng lên 800*g*. Nhiệt độ phải luôn dưới −10°.

Dung dịch điều chế bằng cách như vậy có thể bảo quản khá lâu trong chỗ tối và lạnh mà không mất khả năng phản ứng của mình.

Thử

1. *Hàm lượng clo hoạt động.* Pha loãng 10*ml* dung dịch thử trong bình định cức thành 500*ml*, dùng ống hút lấy 25*ml* thêm đúng 50*ml* HCl 0,1*N* và 2*g* KI, rồi chuẩn độ I_2 vừa tách ra bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,1*N*.

Hàm lượng Cl_2 trong 1*ml* = 0,007092*V*, ở đây *V* là thể tích $Na_2S_2O_3$ 0,1*N*.

2. *Kiềm tự do.* Thêm vào dung dịch, sau khi xác định clo hoạt động, từ hai đến ba giọt metyl da cam và chuẩn bằng dung dịch NaOH 0,1*N*.

Hàm lượng NaOH trong 100*ml* = 40 −0,8 ($VNa_2S_2O_3$ + *V*NaOH) ở đây $VNa_2S_2O_3$ và *V*NaOH là thể tích của các dung dịch $Na_2S_2O_3$ và NaOH tiêu tốn cho chuẩn độ.

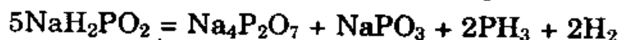
NATRI HYPOPHOTPHIT

Natrium hypophosphorosum	*Sodium hypophosphite monobasic*	*Natrium hypophosphit Unterphosphorigsaures natrium*

$NaH_2PO_2.\ H_2O$ TLPT 105,998

Tính chất

$NaH_2PO_2.\ H_2O$ là những tinh thể trắng, hút ẩm. Khi đun nóng trên 20°, lập tức bị phân hủy theo phương trình:



$$5NaH_2PO_2 = Na_4P_2O_7 + NaPO_3 + 2PH_3 + 2H_2$$

Muối tan nhiều trong nước (gần 50%) và trong rượu (3%). Muối bền khi bảo quản ở trạng thái khô. Là chất khử mạnh. Khử muối Au, Ag, Phân tích, Hg, As đến kim loại với chất oxy hóa mạnh sẽ nổ. Một số kim loại (Ni, Pd) làm cho dung dịch hypophotphit phân hủy nhanh và thoát ra H_2.

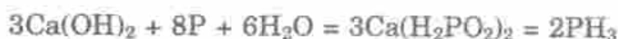
Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 200–41, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 98,0%, còn thành phẩm *t.k* ít nhất 95,0%. Phải kiểm tra asen trong cả hai dạng thành phẩm và phải thử phản ứng dung dịch nước 5%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $NaH_2PO_2.\ H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Photphit ($Na_2HPO_3.5\ H_2O$)	0,5	1,5
Canxi (Ca)	0,02	0,1
Sunfat (SO_4)	0,02	0,1

Phải làm trong tủ hút mạnh và chuẩn bị sẵn sàng phương tiện cứu hỏa!

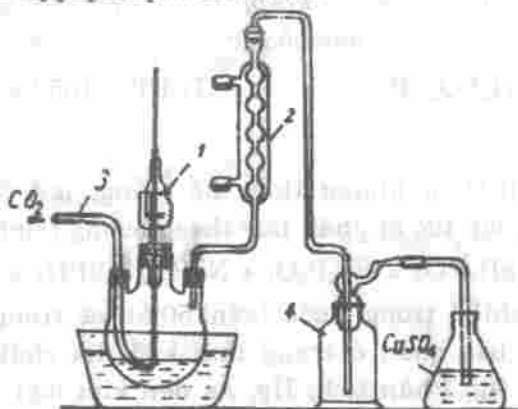


$$3Ca(OH)_2 + 8P + 6H_2O = 3Ca(H_2PO_2)_2 = 2PH_3$$



$$Ca(H_2PO_2)_2 + Na_2Co_3 = 2NaH_2PO_2 + CaCO_3$$

1. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k*, đầu tiên người ta điều chế canxi hypophotphit như sau:



Hình 35. Sơ đồ điều chế canxi hypophotphit

1. Đũa khuấy bầu thủy ngân; 2. Ống sinh hàn quả bầu; 3. Ống dẫn khí; 4. Bình rửa.

Cho vào bình cầu ba cổ làm bằng thủy tinh molipden, dung tích 1,5*l*, có lắp que khuấy có bầu thủy ngân 1, ống sinh hàn ngược 2 và ống dẫn khí 3 (*h.35*), 320*ml* nước vôi vừa tôi (điều chế từ 80*g* CaO tốt và rây bằng rây có 100 lỗ trong 1cm^2), 20*g* photpho vàng (*dễ cháy!*) và 25*ml* dicloroctan $C_2H_4Cl_2$. Ống thoát khí của ống sinh hàn nối với bình rửa để không 4 và từ bình này lại nối với ống nhúng 300*ml* dung dịch $CuSO_4$ 10% để hấp thụ PH_3.

Đun nóng bình trên nồi cách thủy (ống ba khóa kín). Khi nhiệt độ hỗn hợp đạt được 40–50° thì mở máy khuấy và tăng nhiều trên nồi cách thủy cho đến khi dicloroetan bắt đầu ngưng tụ và chảy xuống trong ống sinh hàn. Tiếp tục đun nóng 5–6 giờ, đồng thời điều chỉnh ngọn lửa thế nào cho dicloroetan lỏng không tràn đầy trong các bầu ống sinh hàn (gần 85°). Phải làm việc liên tục, không nên nghỉ nửa chừng vì trong máy có chứa khí tự bốc cháy là PH_3.

Để nguội bình cầu và cho Co_2 đi qua ống 3 để kết tủa $Ca(OH)_2$ thừa dưới dạng $CaCO_3$. Phản ứng kết tủa được coi là kết thúc khi nào pH dung dịch giảm xuống còn 7,5–8,0 (mẫu dung dịch thử không cho màu hồng hay đỏ khi thêm phenolphtalein vào).

Lọc hỗn hợp trong tủ hút, rửa kết tủa vài lần với nước(*). Nước rửa đem cô cho đến khi còn nửa thể tích rồi nhập với dung dịch chính và thêm từng lượng nhỏ dung dịch Na_2CO_3 20% (70–80*ml*) cho đến khi có phản ứng kiềm yếu với phenolphtalein.

Lọc hút để tách dung dịch khỏi kết tủa của $CaCO_3$, rửa kết tủa với 20*ml* nước, cô nước lọc (gần 800*ml*) trên nồi cách thủy cho đến khi thể tích còn lại 120–130*ml*, lọc qua giấy lọc gấp, lại cho bay hơi cho đến khi nó đặc như bột nhão, lọc hút tinh thể. Cho chén đựng muối đang còn ẩm vào tủ sấy và sấy khô ở 80–95°, cho đến khi thu được chất bột trắng không dính vào chày khi cho vào chày nghiền. Thu được khoảng 25*g* (55%). Thành phẩm chứa gần 96% $NaH_2PO_2.H_2O$ còn lại là $Na_2HPO_3.5H_2O$ và muối khác.

(*) Kết tủa có thể chứa một lượng photpho vàng nên dễ thấy. Cần phải chôn kết tủa dưới đất.

2. Có thể điều chế NaH_2PO_2 đơn giản hơn nhiều từ canxi hypophotphit.

Thêm $Na_2CO_3.10H_2O$ tinh thể vào huyền phù $Ca(H_2PO_2)_2$ (1:1) cho đến khi có phản ứng kiềm yếu với phenolphtalein. Lọc hỗn hợp, rửa kết tủa, rồi đem cô nước lọc đến t.l riêng 1,43–1,45 ở 85–90°. Làm lạnh đến 18°, lọc hút tinh thể, còn nước cái thì tiếp tục cô lại và kết tinh.

NATRI IODUA

Natrium jodatum *Sodium iodide* *Natrium jodid*

$NaI.2H_2O$ TLPT 185,93

Tính chất

$NaI.2H_2O$ là những tinh thể lăng trụ đơn tà. T.l riêng 2,45. Lên hoa khi để ngoài không khí khô. Ở nhiệt độ thường, từ dung dịch NaI kết tinh ra dihydrat, trên 40° tách ra tinh thể lập phương NaI khan có t.l riêng 3,7. Ṫ chảy của muối khan 661,4°. T sôi 1300°. Muối khan hút ẩm và dần phân hủy, cho iot. Cần phải bảo vệ muối khan khỏi tác dụng của ánh sáng.

Hòa tan nhiều trong nước, dung dịch bão hòa sôi ở 141°. Cũng tan cả trong rượu (25% ở 20°).

Bảng 263 – *Độ tan NaI trong nước*

t°C	NaI %	t°C	NaI %
0	61,4	60	72,0
10	62,8	65	74,4
20	64,2	80	74,7
30	65,5	100	75,2
40	67,2	120	76,3
50	69,5	140	77,0

Bảng 264 – *Tỷ trọng các dung dịch nước NaI*

NaI %	d_4^{20}	NaI %	d_4^{20}	NaI %	d_4^{20}
1	1,0060	16	1,1366	30	1,2907
2	1,0138	18	1,1564	35	1,3556

4	1,0298	20	1,1769	40	1,4271
6	1,0463	22	1,1981	45	1,5062
8	1,0633	24	1,2201	50	1,5942
10	1,0807	26	1,2428	55	1,6927
12	1,0988	28	1,2663	60	1,8038
14	1,1174				

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT 38–52, thành phẩm *t.k.p.t* và *t.k* phải chứa ít nhất 99% $NaI.2H_2O$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $NaI.2H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Kiềm (qui ra Na_2CO_3)	0,02	0,05
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,001	0,002
Bari (Ba)	0,002	0,004
Canxi (Ca)	0,002	0,005
Magiê (Mg)	0,001	0,005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,001
Sắt (Fe)	0,0005	0,001
Iodat (IO_3)	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,05	0,1

Điều chế



$$6NaOH + 3I_2 = 5NaI + NaIO_3 + 3H_2O$$



$$NaIO_3 + 3Fe + 3H_2O = NaI + 3Fe(OH)_2$$

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta làm như sau: vừa khuấy vừa thêm từ từ 150–170*g* iot vào 150*g* dung dịch NaOH (*t.k*, t.l riêng 1,4) nóng (70–80°) cho đến khi có phản ứng kiềm yếu với phenolphtalein. Trong thời gian phản ứng, nhiệt độ không quá 90°. Cuối cùng phản ứng dung dịch hóa nâu, nhưng iot rắn không được thừa.

Làm lạnh dung dịch đến 10–20°, tách nó khỏi kết tủa $NaIO_3$(*) pha loãng dung dịch với lượng nước có thể tích bằng thể tích dung dịch và nhúng ngập vào dung dịch những vỏ bào sắt. Sau đó thêm I_2 cho đến khi dung dịch có phản ứng axit (~10*g*) và đun sôi 30–40*ph* để khử hết IO_3^- thành I^-. Kiểm tra khử hoàn toàn bằng cách thêm từ một hai giọt H_2SO_4 vào mẫu thử dung dịch: phải không có màu nâu xuất hiện.

Trường hợp dung dịch có chứa tạp chất SO_4^{2-} thì thêm một vài gọt dung dịch BaI_2 cho đến khi kết tủa hoàn toàn $BaSO_4$ và sau đó thêm NaOH cho đến co phản ứng kiểm yếu với phenolphtalein. Đun dung dịch đến sôi, để yên trong 6–8 giờ (để kết tủa tạp chất kim loại nặng cần thêm 2–3*ml* nước dihydro sunfua vừa điều chế), lọc, cô đến tạo thành váng tinh thể và để nguội, thỉnh thoảng khuấy. Lọc hút tinh thể và sấy khô ở 70–90°. Thu được 150–170*g*.

NATRI METAASENIT

Natrium arsenicosum	*Sodium arsenite*	*Natrium arsenit*
$NaAsO_2$	TLPT	129,91

Tính chất

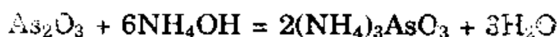
$NaAsO_2$ là những tinh thể nhỏ, t.l riêng 2,68*g/cm³*, ít tan trong nước (0,66% ở 20°), không tan trong rượu etylic.

Điều chế

Thí nghiệm cần được tiến hành trong tủ hút.

Để điều chế thành phẩm người ta hòa tan anhydrit asenơ trong dung dịch nước amoniac, rồi dùng natri hydroxyt để phân hủy muối amoni vừa thu được:

(*) $NaIO_3$ có thể dễ dàng tinh chế bằng cách kết tinh trong nước. 100g muối hoà tan trong 350ml nước nóng, lọc dung dịch, cho bay hơi đến khi tạo thành váng và làm lạnh đến 10 – 15°. Lọc hút muối, rửa bằng nước cho đến loại hết I^- và sấy khô ở 120 – 130°.



$$As_2O_3 + 6NH_4OH = 2(NH_4)_3AsO_3 + 3H_2O$$



$$(NH_4)_3AsO_3 + NaOH = NaAsO_2 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$$

Khuấy mạnh và cho từng lượng nhỏ cho đến hết 100*g* As_2O_3 (*t.k*) vào 250*ml* NH_4OH (*t.k*, t.l riêng 0,91). Đun nóng hỗn hợp, kết tủa bông sẽ lắng xuống [có thể là $(NH_4)_3AsO_3$]. Giữ yên hỗn hợp cùng với kết tủa một giờ, sau đó vừa lắc vừa rót từ từ vào đó một dung dịch chứa 125*g* NaOH (*t.k*) trong 200*ml* nước, khi đó kết tủa sẽ dần dần bị hòa tan.

Lọc dung dịch, rồi cô nước lọc trong chân không trên nồi cách thủy ở 80° cho đến khi đặc như sirô (bay hơi hết khoảng 300*ml* nước). Chuyển chất lỏng ở dạng sirô này vào bát sứ, đặt bát trong bình hút ẩm trên H_2SO_4 đậm đặc, rồi để yên một ngày đêm ở nhiệt độ dưới 0°. Lọc hút các tinh thể nhỏ lắng xuống trên phễu lọc Busne, rửa bằng 40*ml* rượu etylic, rồi sấy khô trong bình hút ẩm trên H_2SO_4 đậm đặc. Chuyển thành phẩm vào bình màu sẫm có nút nhám.

Hiệu suất 42*g* (60–65%). Thành phẩm thu được thường ứng với thuốc thử hạng *t.k*.

NATRI METANIOBAT

Natrium niobicum (meta) *Sodium niobate (meta)* *Natrium metaniobat*

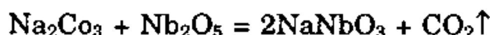
$NaNbO_3$ TLPT 397,75

Tính chất

$NaNbO_3$ là chất bột trắng. T.l riêng 5,322–5,332g/cm^3. T chảy 1280– 1320°.

Điều chế

Có thể điều chế muối metaniobat của các kim loại kiềm bằng thiêu kết các muối cacbonat trong ứng với niobi pentaoxyt trong chân không, ví dụ:



$$Na_2Co_3 + Nb_2O_5 = 2NaNbO_3 + CO_2\uparrow$$

Nghiền cẩn thận hỗn hợp gồm 5,3*g* Na_2CO_3 (*t.k.p.t*), 13,3*g*

oxyt Nb_2O_5 càng chứa ít tạp chất Ta, Ti, Fe càng tốt, rồi rây qua một chiếc dây mịn. Cho hỗn hợp thu được vào chén bằng sứ hoặc bằng caborundum, đặt chén vào lò nung điện chân không, rồi đốt cháy ba giờ ở 800 ± 10^o với áp suất dư 0,5–1,5*mmHg*. Để tạo chân không có thể sử dụng máy bơm, đo chân không bằng áp kế, có thể đo nhiệt độ trong lò nung nhờ cặp nhiệt điện thế kế. Sau khi đốt nóng, làm nguội lò trong chân không, lấy thành phẩm ra rồi đem nghiền thành bột.

Hiệu suất ~16,4*g* (hầu như 100%).

NATRI METAPHOTPHAT

Natrium phosphoricum (meta)	*Sodium metaphosphate*	*Natrium metaphosphat*


$NaPO_3$ TLPT 101,966


$(NaPO_3)_6$ TLPT 611,796

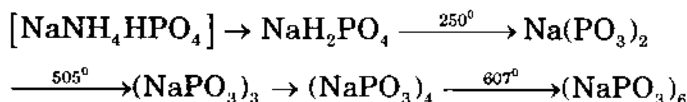
Tính chất

$(NaPO_3)_6$ là chất bột trắng có t.l riêng 2,48, tan trong nước, dung dịch có nước phản ứng axit yếu. T chảy 610^o.

Bảng 265 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $NaPO_3$*

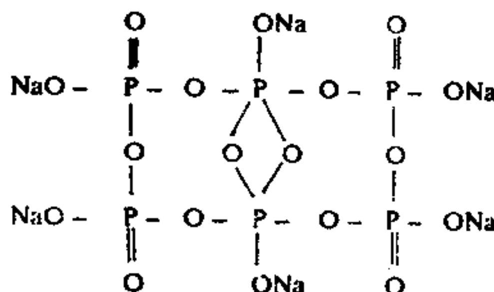
$NaPO_3$ %	d_4^{20}	$NaPO_3$ %	d_4^{20}
1	1,0064	6	1,0461
2	1,0145	8	1,0614
4	1,0304		

Metaphotphat có khuynh hướng trùng hợp hóa, tùy thuộc vào nhiệt độ điều chế mà các cao phân tử khác nhau được tạo thành. Quá trình tạo thành các metaphotphat có thể biểu diễn bằng sơ đồ sau:



$$[NaNH_4HPO_4] \rightarrow NaH_2PO_4 \xrightarrow{250^0} Na(PO_3)_2$$
$$\xrightarrow{505^0} (NaPO_3)_3 \rightarrow (NaPO_3)_4 \xrightarrow{607^0} (NaPO_3)_6$$

Công thức cấu tạo của hexanmetaphotpho như sau:



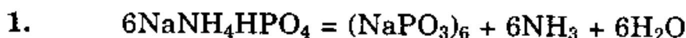
Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT BHC 783–52, thành phẩm *t.k* phải chứa ít nhất 95% $NaPO_3$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $NaPO_3$ *t.k* là (%):

Orthophotphat và pyrophotphat (qui ra NaH_2PO_4)	0,2
Clorua (Cl)	0,01
Sunfat (SO_4)	0,02
Sắt (Fe)	0,005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,005

Điều chế



1. $6NaNH_4HPO_4 = (NaPO_3)_6 + 6NH_3 + 6H_2O$

Cho 86*g* $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$ (*t.k*) vào chén dung tích 100*ml*, cẩn thận đun nóng đến 110° và giữ hai giờ để khan hóa hoàn toàn. Sau đó đưa chén vào lò được đun nóng đến 700–750°, giữ ở nhiệt độ này bốn giờ, rồi đổ muối nóng chảy vào bát platin làm lạnh bên ngoài bằng nước. Sau khi muối hóa rắn, tách nó ra khỏi thành bát.

Thu được 40*g* (95%).

2. Nung $NaNH_4HPO_4.4H_2O$ trong vòng 10–15*ph* ở 620°, sau đó làm nguội nhanh. Thuốc được hexametaphotphat $(NaPO_3)_6$.

NATRI METAVANADAT

Natrium vanadicum (meta)	*Sodium metavanodate*	*Natrium metavanadat*

$NaVO_3 .2H_2O$ TLPT 159,97

Tính chất

$NaVO_3 .2H_2O$ là chất bột tinh thể trắng hay vàng nhạt, tan nhiều trong nước, hầu như không tan trong rượu. T chảy của muối khan 562°, t.l riêng 2,79.

Bảng 266 – *Độ tan $NaVO_3$ trong nước*

t°C	$NaVO_3$ %
25	14,0
40	17,1
60	20,3
75	23,1

Bảng 267 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $NaVO_3$*

$NaVO_3$ %	d_4^{20}	$NaVO_3$ %	d_4^{20}
1	1,0060	8	1,0690
2	1,0140	10	1,0814
4	1,0302	12	1,0991
6	1,0469		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT 4–04–48, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 76,5% $NaVO_3$ (tính muối khan), còn thành phẩm *t.k.h.h* ít nhất 75,8%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $NaVO_3 .2H_2O$ khác nhau là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Hao hụt trọng lượng khi nung	23,0	23,0
Chất không tan trong nước	0,2	0,4
Clorua (Cl)	0,01	0,1
Axit silic (SiO_2)	0,1	0,3
Axit cacbonat (CO_2)	0,4	không tiêu chuẩn hóa

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta làm như sau:

Vừa khuấy vừa thêm từng lượng một, 250*g* NH_4VO_3 (*t.k*) vào dung dịch 120*g* Na_2CO_3 (*t.k.p.t*) trong 1*l* nước. Đun sôi 2–2,5 giờ để đuổi hết NH_3 (thêm NaOH vào mẫu thử chất lỏng và đun sôi, không ngửi thấy có mùi NH_3 thoát ra).

Phải thêm nước để bù vào lượng bị bốc hơi để giữ cho t.l riêng của dung dịch là 1,25–1,28 (ở 50–60°). Lọc dung dịch nóng, cho bay hơi trên nồi cách thủy ở 70–80° cho đến t.l riêng 1,35–1,38 (ở 50–70°) và để nguội đến 20–25°.

Lọc hút tinh thể natri metavanadat tách ra, rửa từ ba đến bốn lần với nước lạnh (mỗi lần 50*ml*) và hai lần với rượu (mỗi lần 40–50*ml*). Làm khô thành phẩm ở 40–50° để tẩy hết mùi rượu.

Thuốc được 210*g* (80%).

NATRI NITRAT

Natrium nitricum	*Sodium nitrate*	*Natrium nitrat*
	Chili salpetre	*Natronsalpeter*
		Chilisalpeter

$NaNO_3$ TLPT 84,999

Tính chất

$NaNO_3$ là những tinh thể tứ diện không màu thuộc hệ sáu góc, t.l riêng 2,25, chảy rữa ngoài không khí ẩm. T chảy 308°, nếu tiếp tục đun nóng, đầu tiên oxy thoát ra và tạo thành tan nhiều trong nước, nhưng khó tan trong rượu.

Bảng 268 – *Độ tan $NaNO_3$ trong nước*

t°C	$NaNO_3$ %	t°C	$NaNO_3$ %	t°C	$NaNO_3$ %
0	42,2	40	51,2	80	59,7
10	44,6	50	53,3	90	61,7
20	46,8	60	55,5	100	63,5
30	49,0	70	57,6		

Bảng 269 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $NaNO_3$*

$NaNO_3$ %	d_4^{20}	$NaNO_3$ %	d_4^{20}	$NaNO_3$ %	d_4^{20}
1	1,0049	14	1,0967	26	1,1917
2	1,0117	16	1,1118	28	1,2085
4	1,0254	18	1,1272	30	1,2256
6	1,0392	20	1,1429	35	1,2701
8	1,0532	22	1,1589	40	1,3175
10	1,0674	24	1,1752	45	1,3683
12	1,0819				

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4168–48, thành phẩm *khan* của tất cả các hạng thành phẩm phải chứa ít nhất 99,8% $NaNO_3$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $NaNO_3$ khác nhau là (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,004	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,0005	0,002	0,005
Clorat và peclorat (Cl) (PO_4)	0,001	0,003	0,006
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01	0,02
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0003	0,0005	0,001
Sắt (Fe)	0,0001	0,0005	0,001
Canxi và magiê ($CaO + Mg_2P_2O_7$)	0,005	0,01	0,02
Photphat (PO_4)	0,0005	0,001	0,001
Nitrit (NO_2)	0,0001	0,0005	0,001
Iodat (IO_3)	0,0005	0,002	0,004
Kali (K)	0,005	không xác định	

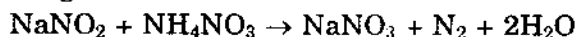
Điều chế

1. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta đi từ sản phẩm kỹ thuật và làm như sau:

Cho vào bát sứ 1*kg* $NaNO_3$ kỹ thuật (có chứa đến 0,5% Cl^-, và đổ vào 200–300*ml* nước thế nào cho nước ngập đầy tinh thể. Trộn hỗn hợp 3–4 giờ, ép tinh thể vừa rửa với nước từ hai đến ba lần, tất cả 30*ml*. Thu được gần 800*g* $NaNO_3$ tinh khiết chứa đến 0,01% Cl^-.

Tập trung nước rửa và nước cái để lại xử lý sản phẩm như trên đã làm. Nếu sử dụng lại nước cái (từ sáu đến bảy lần cho đến khi nào độ chứa Cl^- đạt 25*g/làm*) thì hiệu suất $NaNO_3$ tinh khiết hóa dần dần tăng lên 100%.

Phân tích hàm lượng nitrit trong $NaNO_3$ đã tinh chế (bằng nước thử Grixơ). Hòa tan 500–600*g* thành phẩm đã tinh chế trong 400–430*ml* nước rồi đun nóng (t.l riêng của dung dịch ~ 1,46). Trong trường hợp lượng nitrit lớn hơn 0,0005% thì phân hủy nó bằng cách đun sôi 2 giờ với lượng NH_4NO_3 tính toán trước, khi đó xảy ra phản ứng sau:



$$NaNO_2 + NH_4NO_3 \rightarrow NaNO_3 + N_2 + 2H_2O$$

Sau đó thì lọc dung dịch, để nguội nước lọc đến nhiệt độ phòng, lọc hút tinh thể vừa hút ra và rửa từ hai đến ba lần với nước, mỗi lần 30*ml*. Thu được khoảng 350*g*.

Nước cái và nước rửa lại được dùng để hòa tan $NaNO_3$ vừa tinh chế (10–12 lần), sau đó dùng để xử lý sản phẩm kỹ thuật. Như vậy, dĩ nhiên hiệu suất thành phẩm hạng *t.k.p.t* sẽ tăng lên.

2. Có thể tinh chế $NaNO_3$ (cũng như các muối natri khác) để tách các tạp chất Ca^{2+}, Ba^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} bằng cách trao đổi ion trên than đã được oxy hóa (xem mục điều chế "*Kali clorua*", *điểm 2*).

NATRI NITRIT

Natrium nitrosum	*Sodium nitrite*	*NAtrium nitrit*
$NaNO_2$	TLPT	68,999

Tính chất

$NaNO_2$ là những tinh thể hình thoi nhỏ, không màu hay vàng nhạt có t.l riêng 2,17 hoặc là một khối tinh thể sáng. T chảy 271°. Tan nhiều trong nước, nhưng rất ít tan trong rượu nguyên chất.

Dung dịch nước có phản ứng kiềm và hấp thụ oxy từ không khí để dần dần chuyển thành $NaNO_3$. Muối khô bền ngoài không khí.

Bảng 270 – *Độ tan $NaNO_2$ trong nước*

t°C	$NaNO_2$ %
–8	40,8
0	41,9
+19	44,9
52,5	51,4
65	54,6
81	57,9
92	59,7
103	62,6
128	68,7

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4197–48, thành phẩm *t.k.h.h* và *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 98% $NaNO_2$.

Bảng 271 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $NaNO_2$*

$NaNO_2$ %	d_4^{20}	$NaNO_2$ %	d_4^{20}
1	1,005	16	1,107
2	1,011	18	1,122
4	1,024	20	1,137
6	1,038	24	1,168
8	1,052	28	1,198
10	1,065	32	1,230
12	1,078	36	1,264
14	1,092	40	1,299

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $NaNO_2$ khác nhau là (%):

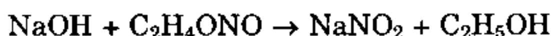
Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,002	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,005	0,02	0,04
Sunfat (SO_4)	0,005	0,015	0,03
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0002	0,0005	0,001
Sắt (Fe)	0,0002	0,0004	0,001
Kali (K)	0,000	0,005	0,01

Điều chế

1. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k,* người ta nấu chảy trong bát sứ 50*g* $NaNO_2$ với 60*g* chì kim loại; khi nguội chiết hỗn hợp bằng lượng nước nóng càng ít càng tốt và hòa tan kết tủa của chì oxyt bằng cách cho CO_2 lội qua. Làm nguội, lọc hút Na_2CO_3 $NaNO_3$ vừa tách ra, và sau khi cho bay hơi nước lọc đến khô thì đun sôi bã với 200–250*ml* rượu trong nước lọc. Khi đó $NaNO_2$ còn lại dưới dạng chất bột trắng. Thu được 30–35*g*.

2. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t,* người ta hòa tan 100*g* $NaNO_2$ kỹ thuật trong 100*ml* nước ở 70–80°. Thêm 1–2*g* NaOH tinh khiết để kết tủa sắt và lọc. Nước lọc cho bay hơi đến t.l riêng 1,45, rồi lọc và để nguội đến nhiệt độ phòng. Lọc hút tinh thể $NaNO_2$ vừa tách ra, rửa với một ít nước lạnh và cho vào lọ có nút nhám. Đem cô và kết tinh nước cái sẽ thu thêm lượng $NaNO_2$ đáng kể. Kết tinh lại sẽ thu được thành phẩm có độ tinh khiết mong muốn. Thu được 75*g* (75%).

3. Có thể điều chế $NaNO_2$ với hàm lượng phần trăm cao bằng cách cho nitri hydroxyt tác dụng với etylnitrit:



$$NaOH + C_2H_4ONO \rightarrow NaNO_2 + C_2H_5OH$$

Thêm etylnitrit vào dung dịch rượu của NaOH, rồi để yên hỗn hợp hai ngày đêm. Sau đó chuyển dung dịch sang bình cầu, rồi chưng cất trong chân không để đuổi các chất bay hơi. Lọc phần còn lại ($NaNO_2$ với hiệu suất 91–96%), rồi kết tinh lại từ nước.

Thành phẩm thu được chứa 95,5–99,8% $NaNO_2$.

NATRI NITROPRUSIS

Natrium nitroprussicum — *Sodium nitroprussiate* — *Nitroprussidnatrium Nitroferridcyannatrium*

$Na_2Fe(CN)_5 . NO . 2H_2O$ TLPT 297,97

Tính chất

$Na_2Fe(CN)_5 . NO . 2H_2O$ là những tinh thể hình thoi màu đỏ lựu. t.l riêng 1,71. Ngay ở 100° cũng không mất nước kết tinh. Ở 400° phân hủy cho ra NO và $(CN)_2$. tan trong nước (28,5%). Không tan trong rượu tuyệt đối. Dung dịch nước bị phân hủy khá nhanh ngay trong ánh sáng phân tán. Trong dung dịch kiềm, nó là chất khử mạnh. Natri nitroprusit *rất độc.*

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4218–48, thành phẩm tất cả các hạng phải chứa ít nhất 97,5% $Na_2Fe(CN)_5 . NO . 2H_2O$.

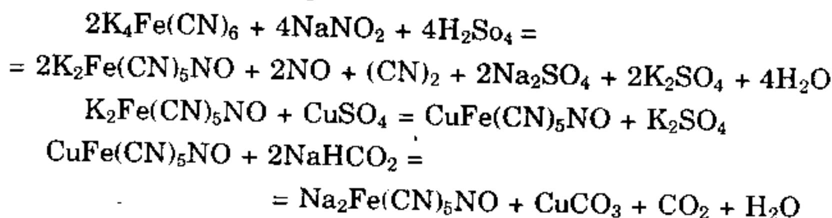
Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Na_2Fe(CN)_5 . NO . 2H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Sunfat (SO_4)	0,01	0,03
Clorua (Cl)	0,01	0,03

Điều chế

Khi điều chế thành phẩm, phải làm trong tủ hút mạnh, vì các khí thoát ra khi phản ứng (xyanogen, các nitơ oxyt) rất độc.

Thành phẩm hạng *t.k.p.t* điều chế như sau:



$$2K_4Fe(CN)_6 + 4NaNO_2 + 4H_2So_4 =$$

$$= 2K_2Fe(CN)_5NO + 2NO + (CN)_2 + 2Na_2SO_4 + 2K_2SO_4 + 4H_2O$$

$$K_2Fe(CN)_5NO + CuSO_4 = CuFe(CN)_5NO + K_2SO_4$$

$$CuFe(CN)_5NO + 2NaHCO_2 =$$

$$= Na_2Fe(CN)_5NO + CuCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Vừa khuấy vừa hòa tan bằng cách đun nóng 120*g* $k_4Fe(CN)_6$. $3H_2O$ trong 240*ml* nước ở trong bình cầu rộng cổ, rồi cho vào đấy 78*g* $NaNO_2$.

Đặt bình cầu trên nồi cách thủy, đậy nút và cắm nhiệt kế, phễu nhỏ giọt và ống thủy tinh rộng để dẫn khí thoát ra tủ hút. Đun nóng đến 85° và bắt đầu nhỏ hết sức chậm từ phễu nhỏ giọt chứa 68*g* H_2SO_4 (t.l riêng 1,84) trong 240*ml* nước. Cần điều chỉnh tốc độ nhỏ giọt thế nào để cho nhiệt độ không tăng quá 85–90°.

Khi đã dùng hết tất cả axit, người ta nhỏ thêm 30*ml* dung dịch axit đó nữa và đun nóng chất lỏng đến 100° trong vòng 1–2 giờ. Sau đó thử xem dung dịch có $K_4Fe(CN)_6$ và $K_2Fe(CN)_6$ hay không. Muốn thế, pha loãng 0,5*ml* dung dịch với 2,5*ml* nước và trộn với vài giọt $FeSO_4$: dung dịch phải không có màu chàm; trong trường hợp ngược lại, người ta thêm 2–3*g* $NaNO_2$ và lại đun nóng. Phản ứng khác; mẫu chất lỏng khi thêm $CuSO_4$ vào phải kết tủa màu lục tươi chứ không phải kết tủa nâu. Lọc chất lỏng vào bát sứ và vừa khuấy vừa thêm dung dịch nóng đến 80° chứa 73*g* $CuSO_4.5H_2O$ trong 150*ml* nước.

Kết tủa đồng nitroprusit tách ra có màu lục tươi; để lắng kết tủa, gạn bỏ chất lỏng và rửa gạn kết tủa với chất ấm (25–30°) cho đến khi không còn ion SO_4^{2-} trong nước rửa (thêm $BaCl_2$ không làm đục). Phân hủy kết tủa đã rửa bằng dung dịch đặc chứa 40*g* $NaHCO_3$, lọc và rửa kết tủa $CuCO_3$ trên giấy lọc với nước. Nước lọc chứa natri nitroprisis, cùng với nước rửa được axit hóa bằng 6–8*ml* Ch_3COOH và đem cô đến còn một nửa thể tích. Người ta kết tủa hoàn toàn tạp chất SO_4^{2-} trong dung dịch thu được bằng cách thêm 1,5–2*g* bari axetat $Ba(CH_3COO)_2$. lọc dung dịch, cô trên nồi cách thủy cho đến xuất hiện váng tinh thể dày và để nguội. Kết tinh lại sản phẩm vừa tách ra bằng nước nóng và sấy khô ở nhiệt độ không quá 40°.

NATRI ORTHOPHOTPHAT

Natrium phosphoricum tribasicum	*Sodium phosphate normal*	*Natrium phosphat dreibasisch Natrium orthophosphat tertiar*

$Na_3PO_4.12H_2O$ TLPT 380,140

Tính chất

$Na_3PO_4.12H_2O$ là những tinh thể không màu, có t.l riêng 1,63, lên hoa khi để ngoài không khí khô. Ở 73,4° nóng chảy trong nước kết tinh, ngay dưới 200° đã bị mất nước hoàn toàn. Trong dung dịch nước muối hầu như phân ly hoàn toàn thành Na_3PO_4 và NaOH và có phản ứng kiềm mạnh. T.l riêng muối khan là 2,54.

Bảng 272 – *Độ tan Na_3PO_4 trong nước*

t°C	Na_3PO_4 %	t°C	Na_3PO_4 %
0	1,5	50	30,1
10	3,9	60	35,5
15	9,5	70	40,8
20	9,9	80	44,8
30	16,7	90	48,7
40	23,7	100	51,9

Bảng 273 – *Tỷ trọng các dung dịch nước Na_3PO_4*

Na_3PO_4 %	d_4^{15}	Na_3PO_4 %	d_4^{15}
1	1,0087	6	1,0624
2	1,0194	7	1,0737
3	1,0299	8	1,0850
4	1,0405	9	1,0962
5	1,0515	10	1,1083

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BHC 1963–49, thành phẩm thuốc thử phải chứa ít nhất 95% $Na_3PO_4.12H_2O$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $Na_3PO_4.12H_2O$ là (%):

Chất không tan trong nước	0,01
Clorua (Cl)	0,005
Sunfat (SO_4)	0,05
Sắt (Fe)	0,002
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,002
Kiềm tự do (NaOH)	2,5
Na_2HPO_4	1,5

Điều chế



$$Na_2HPO_4 + NaOH = Na_3PO_4 + H_2O$$

Muốn điều chế thuốc thử tinh khiết, người ta thêm 9,8*g* NaOH (*t.k*) vào dung dịch nóng chứa 90*g* $Na_2HPO_4.12H_2O$ (*t.k*) trong 70*ml* nước. Lọc, cô nước lọc đến t.l riêng 1,34 và vừa để nguội vừa khuấy. Lọc hút tinh thể và kết tinh lại trong nước.

Thu được 60*g* (63%).

NATRI ORTHOVANADAT

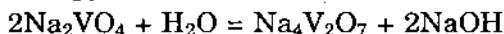
Natrium vanadatum (ortho) *Sodium vanadate* *Natrium vanadat (ortho)*



$Na_2VO_4.12H_2O$ TLPT 400,12

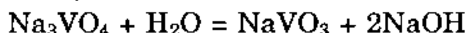
Tính chất

$Na_2VO_4.12H_2O$ là những tinh thể hình kim không màu. Dễ tan trong nước, không tan trong rượu. T chảy 866°. Dung dịch cho phản ứng kiềm và bị thủy phân; dần dần natri orthovanadat biến dần thành pyrovanadat.



$$2Na_2VO_4 + H_2O = Na_4V_2O_7 + 2NaOH$$

Khi đun sôi tạo thành matavanadat



$$Na_3VO_4 + H_2O = NaVO_3 + 2NaOH$$

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Do những điều kiện kỹ thuật tạm thời của VTT, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 45,5% Na_3VO_4 khan. Hao hụt trọng lượng khi nung phải không quá 54%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong Na_2VO_4. $12H_2O$ hạng *t.k.p.t* là (%):

Chất không tan trong nước	0,02
Axit silic (SiO_2)	0,04
Clorua (Cl)	0,02
Axit cacbonic (CO_2)	1,0

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta làm như sau:

Đầu tiên, pha dung dịch $NaVO_3$ từ 24*g* Na_2CO_3 và 50*g* NH_4VO_3 (xem ở trên).

Sau khi lọc, thêm 65*ml* dung dịch NaOH (*t.k.p.t*) có t.l riêng 1,52–1,53. kết tủa natri orthovanadat dần dần tách ra. Để yên 25–30*ph*, lọc hút, rửa từ ba đến bốn lần dung dịch Na_3VO_4 bão hòa, sau đó từ hai đến ba lần bằng rượu, mỗi lần 10*ml*. Thành phẩm sấy khô 40–50° cho đến khi mùi rượu biến mất. Thu được 120*g*.

NATRI OXALAT

Natrium oxalicum *Sodium oxalate* *Natrium oxalat*

$Na_2C_2O_4$ TLPT 134,014

Tính chất

$Na_2C_2O_4$ là chất bột tinh thể trắng, ít tan trong nước và không tan trong rượu. Khi nung đỏ, bị phân hủy thành Na_2CO_3 và CO.

Bảng 274 – *Độ tan $Na_2C_2O_4$ trong nước*

t°C	$Na_2C_2O_4$ %	t°C	$Na_2C_2O_4$ %
10	2,77	25	3,47
15	3,12	80	5,54
20	3,30		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 5839–51, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99,8% $Na_2C_2O_4$ còn thành phẩm *t.k* ít nhất 99,6%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Na_2C_2O_4$ khác là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,002	0,005
Sunfat (SO_4)	0,004	0,008
Sắt (Fe)	0,0002	0,0005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001	0,002
Kali (K)	0,006	0,01
Nước hút ẩm	0,01	0,02
Độ axit ($H_2C_2O_4$)	0,01	0,025
Độ kiềm (CO_3)	0,02	0,05
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,001	0,002

Ngoài ra, thành phẩm phải thử với axit sunfuric.

Cân 1*g* thành phẩm với độ chính xác 0,01*g*, cho vào bình hình nón, thêm 10*ml* axit sunfuric (TCQG 4204–48) và đun nóng bắt đầu thoát ra hơi axit sunfuric. Thành phẩm được xem là phù hợp tiêu chuẩn, nếu màu dung dịch thử so với màu của 10*ml* axit sunfuric đun nóng đến cùng nhiệt độ đó chỉ là màu nâu rất nhạt.

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm *t.k.h.h* người ta làm như sau: vừa khuấy vừa thêm từng giọt dung dịch 82*g* NaOH (*t.k*) trong 200*ml* nước vào dung dịch đun nóng đến 70–80° chứa 125*g* axit oxalic $H_2C_2O_4$. $2H_2O$ (*t.k*) trong 80*ml* nước cho đến có phản ứng kiềm mạnh với phenolphtalein. Tách ngay dung dịch khỏi thể $Na_2C_2O_4$ mà không để cho nhiệt độ hạ xuống dưới 70–80° (nếu làm khác đi thì thành phẩm tan vào nước và trở thành đục). Nhanh chóng lọc hút muối, muốn rửa 100*ml* nước và kiểm tra phản ứng dung dịch nước (mẫu thử hòa tan trong nước không cho màu hồng với phenolphtalein). Sau đó rửa muối với 20*ml* rượu tinh khiết, lọc hút mạnh và sấy khô trong bát bạc ở 150–200°, thỉnh thoảng dùng thìa bạc để trộn. Muối thu được không kết dình vào nhau, giống như cát. Thuốc được 100*g* (75%).

NATRI PARAPEIODAT

Natrium perjodicum acidulatum	*Sodium periodic acid*	*Natrium perjodat saures*

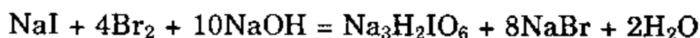
$Na_3H_2IO_6$ TLPT 249,92

Tính chất

$Na_3H_2IO_6$ là các tinh thể không màu, tan ít trong nước (0,15% ở 25°). Ở 200° nó bị phân hủy, cho oxy thoát ra.

Điều chế

Có thể điều chế natri parapeiodat bằng cách dùng brom oxy hóa natri iodua trong môi trường kiềm:



$$NaI + 4Br_2 + 10NaOH = Na_3H_2IO_6 + 8NaBr + 2H_2O$$

Hòa tan 25*g* NaI và 132*g* NaOH vào 1*l* nước ở trong cốc dung tích 2*l*. Đun nóng dung dịch đến 80°, rồi rót từ từ *(trong tủ hút)* 40*ml* brom từ một phễu nhỏ giọt có đầu cuống nhúng trong chất lỏng. Brom được nhỏ vào với tốc độ 2*ml* trong 1*ph*. Cần giữ chính xác nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng ở 80°. Sau 25–40*ph* đột nhiên lắng xuống một lượng lớn muối ở dạng kết tủa tinh thể.

Lọc hút các tinh thể $Na_3H_2IO_6$ trên phễu lọc Busne, rồi rửa bốn lần bằng nước cất, mỗi lần 20–25*ml*. Tiến hành rửa như sau: rửa trôi các tinh thể vào phễu bằng nước, để yên 15*ph* rồi sau đó mới bắt đầu hút. Phơi khô các tinh thể đã rửa trong không khí.

Hiệu suất 42–45*g* (93–98%).

NATRI PEBORAT

Natrium perboricum	*Sodium perborate*	*Natrium perborat*

$NaBO_2 . H_2O_2 . 3H_2O$

$NaBO_3 . 4H_2O$ TLPT 15,818

Tính chất

$NaBO_3 .4H_2O$ là những tinh thể không màu, khó tan trong nước. Thành phẩm khô có thể bảo quản mãi mãi. Dung dịch

nước để lâu sẽ tách ra oxy. Khi đun sôi dung dịch, oxy thoát ra rất mạnh. Khi đun nóng đến 70° thành phẩm tạo thành monohydrat $NaBO_3.H_2O$–là khối rắn trắng giống như sứ, hút ẩm.

Bảng 275 – *Độ tan $NaBO_3$ trong nước*

t°C	$NaBO_3$ %	t°C	$NaBO_3$ %
15	2,49	26	2,77
21	2,62	32	3,64

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT BHC 3241–52, thành phẩm *t.k* phải chứa ít nhất 99% $NaBO_3.4H_2O$.

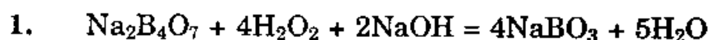
Bị chú: Các kết quả xác định hàm lượng phần trăm $NaBO_3$ theo kiềm (Na) và theo axit boric phải không được chênh lệch quá 1%.

Thành phẩm phải chứa 10,1–10,4% oxy hoạt tính. Mất khi núng nóng đỏ phải là 54,5–57,5%>

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng $NaBO_3.4H_2O$ *tinh khiết* là (%):

Chất không tan trong nước	0,02
Sunfat (SO_4)	0,005
Clorua (Cl)	0,005
Sắt (Fe)	0,005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001

Điều chế

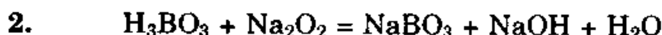


1. $Na_2B_4O_7 + 4H_2O_2 + 2NaOH = 4NaBO_3 + 5H_2O$

Hòa tan 20*g* natri tetraborat và 4*g* NaOH trong lượng nước nhỏ và thêm vào 120*ml* H_2O_2 3%.

Sau thời gian làm lạnh, tinh thể peborat nhỏ ly ti khó tan kết tủa xuống. Lọc chúng, rồi rửa đầu tiên với nước lạnh, sau đó với rượu và ête.

Thu được 15*g*.


2. $H_3BO_3 + Na_2O_2 = NaBO_3 + NaOH + H_2O$

Cho từng lượng nhỏ 78*g* vào dung dịch 62*g* axit boric, trong 500*ml* nước, ướp lạnh bằng nước đá đến –8°. Trong quá trình này cần tránh không cho nhiệt độ lên quá +10°. Sau khi ướp lạnh một ngày đêm, người ta lọc hút kết tủa rửa với rượu và sấy khô trong bình hút ẩm. Hiệu suất lên đến 35%.

NATRI PECLORAT

Natrium perchloricum *Sodium perchlorate* *Natrium perchlorat*

$NaClO_4.\ H_2O$ TLPT 140,464

$NaClO_4$ TLPT 122,448

Tính chất

Monohydrat $NaClO_4.\ H_2O$ là những tinh thể lăng trụ hình thoi có t.l riêng 2,02, mất nước bởi H_2SO_4 hay khi đun nóng 50°. Khi kết tinh trên 50° thu được $NaClO_4$ khan, đó là những tinh thể lăng trụ vuông, dần dần hấp thụ hơi ẩm ngoài không khí, chuyển thành mohydrat. T chảy 482°. Dễ tan trong nước, rượu và ete. Dung dịch bão hòa sôi ở 143°.

Bảng 276 – *Độ tan $NaClO_4$ trong nước*

t°C	$NaClO_4$ %	t°C	$NaClO_4$ %
0	62,87	50	73,26
15	65,63	55	73,93
25	67,82	75	75,01
38	70,38	100	76,75

Bảng 277 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $NaClO_4$*

$NaClO_4$ %	d_4^{18}	$NaClO_4$ %	d_4^{18}
1	1,0051	18	1,2241
2	1,0116	22	1,1554
4	1,0247	26	1,1883
6	1,0381	30	1,2227
8	1,0517	34	1,2591
10	1,0656	38	1,2969
14	1,0943		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT TU 839–53, thành phẩm $NaClO_4 . H_2O$ *t.k* phải là chất bột màu trắng và chứa ít nhất 89% $NaClO_4$ không quá 0,002% sunfat, 0,02% chất không tan và không quá 3% hơi ẩm. Độ kiềm của thành phẩm qui ra NaOH không quá 1%.

Theo ĐKKTTT TU 870–53, thành phẩm $NaClO_4$ *t.k* phải là chất bột màu trắng chứa ít nhất 96% $NaClO_4$ và không quá 0,02% chất không tan. Ngoài ra, phải thử phản ứng dung dịch nước của thành phẩm. Muốn thế, hòa tan 1,0*g* thành phẩm trong 100*ml* nước, thêm từ một đến hai giọt metyl da cam và chuẩn độ bằng HCl 0,1*N* với lượng không quá 1*ml*.

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k* có thể dùng bất kỳ một trong những phương pháp trình bày dưới đây:

1. Thêm ít một 234*g* $HClO_3$ 30% (*t.k.p.t*) vào dung dịch nóng chứa 100*g* $NaCO_3 . 10H_2O$ (*t.k.p.t*) trong 300*ml* nước cho đến khi có phản ứng axit rất yếu với quỳ. Để yên 1 giờ và kiểm tra phản ứng dung dịch bằng cách thêm vào trong trường hợp cần thiết, một ít Na_2CO_3 hay $HClO_4$. Lọc dung dịch nếu cần (có thể tách ra tinh thể nhỏ $KClO_4$) và đem cô nước lọc đến khô trên nồi cách thủy. Sau đó chuyển bát muối sang bếp cách cát để trong tủ hút ở 100–150°, và từ từ tăng nhiệt lên đến 180–200°. Tiếp tục đun nóng đến bao giờ không có khói $HClO_4$ thoát ra.

Hòa tan với lượng nước càng ít càng tốt, lọc nếu cần, và đem cô trên nồi cách thủy đến trạng thái bột nhão. Lọc hút tinh thể trên phễu lọc thủy tinh xốp (có thể dùng giấy lọc dày) và sấy khô, từ từ tăng nhiệt độ lên đến 220–230°.

Thu được 65–68*g* $NaClO_4$ khan (gần 90%).

2. Điện phân dung dịch đã lọc chứa 200*g* – $NaClO_3$ trong 400*ml* nước với mật độ dòng điện ở dương cực là $0{,}7–0{,}8 A/cm^2$ và với cực âm bằng niken, dương cực bằng platin. Nếu diện tích dương cực 25cm^2 thì quá trình kéo dài 3–4 giờ. Giữ nhiệt độ chất

điện phân giữa 10 và 15°. Để kiểm tra quá trình, người ta lấy 1*ml* dung dịch chất điện phân; thêm vào 25*ml* dung dịch $FeSO_4$ 0,1*N* (nồng độ xác định bằng $KMnO_4$) và đun sôi trong bình hình nón dưới khí quyển CO_2. Sau khi làm lạnh. Pha loãng thành 200*ml* và chuẩn độ phần $FeSO_4$ thừa bằng dung dịch $KMnO_4$ 0,1*N*. Khi 92–96% $NaClO_3$ chuyển thành $NaClO_4$ thì đem cô dung dịch trong bát sứ đến khô và kết tinh như ở phương pháp 1.

NATRI PENTASUFUA

Natrium pentasulfuratum	*Sodium pentasulfide*	*Natrium pentasulfid*

$Na_2S_5 . 5H_2O$ TLPT 296, 392

Tính chất

$Na_2S_5 . 5H_2O$ là những tinh thể đỏ da cam, dễ tan trong nước. Tách ra lưu huỳnh khi bị axit tác dụng.

Điều chế

1. Hòa tan 8*g* NaOH với lượng rượu càng ít càng tốt, chia dung dịch làm đôi, bão hòa một phần bằng dihydro sunfua. Sau đó khi đã trộn lẫn hai phần dung dịch lại, người ta vừa đun nóng vừa thêm 12,8*g* lưu huỳnh nghiền nhỏ.

Ướp lạnh trong vòng vài ngày, đầu tiên tách ra $Na_2S_4 . 8H_2O$, sau đó ở 5° tách ra $Na_2S_5 . 5H_2O$.

2. Muốn điều chế dung dịch gọi là natri "polysunfua" là hỗn hợp các polysunfua khác nhau, người ta pha chế dung dịch ẩm natri sunfua (Na_2S) với lưu huỳnh và lọc.

NATRI PEROXYT

Natrium peroxydatum	*Sodium peroxyde*	*Natrium peroxyd*
Natrium hyperoxydatum		

Na_2O_2 TLPT 77,982

Tính chất

Na_2O_2 hoàn toàn tinh khiết là chất bột trắng có t.l riêng 2,81, thành phẩm kỹ thuật thường có màu vàng. Khi tiếp xúc với nước, nó bị nóng lên mạnh và hòa tan, đồng thời một phần bị phân hủy. Khi đun sôi dung dịch tách ra oxy. Nếu dùng nước đá đập vụn, thì sự phân hủy không đáng kể. Không tan trong rượu.

$Na_2O_2.8H_2O$ là những tinh thể hình thoi trắng, nóng chảy ở 30^o trong nước tinh khiết. Khi để lâu bị chảy rữa, phân hủy thành NaOH, nước và oxy.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BHC 1665–50, thành phẩm hạng *t.k* phải chứa ít nhất 87% Na_2O_2 còn thành phẩm *t.k.p.t* ít nhất 94%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm Na_2O_2 là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Clorua (Cl)	0,003	0,008
Sunfat (SO_4)	0,005	0,03
Sắt (Fe)	0,005	0,05
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,005	0,008
Axit silic và chất kết tủa với amoniac (SiO_2)	0,05	0,1
Photphat (PO_4)	không có	0,01
Nitơ tổng cộng (qui ra N_2)	0,01	0,01

Điều chế

1. Cho natri kim loại vào bình bằng nhôm có lắp ống dẫn khí ra và vào, rồi sau khi đun nóng đến 300^o, người ta cho không khí khô đã loại hết CO_2 đi qua cho đến khi đốt cháy hoàn toàn natri. Không nên dùng phương pháp này để điều chế Na_2O_2 trong phòng thí nghiệm (máy móc khó khăn).

2. Muốn điều chế hydrat $Na_2O_2.8H_2O$ (TLP 222,12) người ta hòa tan một phần Na_2O_2 (*kỹ thuật*) trong bốn phần nước đá, chú ý đừng cho nhiệt độ chất lỏng cao quá 40^o khi làm lạnh dung dịch thu được đến 0^o, thì $Na_2O_2.8H_2O$ kết tinh. Lọc hút tinh thể và phơi khô trong khí quyển không có CO_2.

NATRI PESUFAT

Natrium persulfuricum *Sodium persulfate* *Natrium persulfat*

$Na_2S_2O_8$ TLPT 238,114

Tính chất

$Na_2S_2O_8$ là những tinh thể trắng, tan trong nước và rượu. Ở 80° phân hủy cho ra O_2 và biến thành Na_2SO_4. dung dịch nước bị phân hủy từ từ ngay ở nhiệt độ phòng.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT 3104–55, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 98% $Na_2S_2O_8$ còn thành phẩm *t.k* ít nhất 95%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Na_2S_2O_8$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,03	0,06
Clorua (Cl)	0,005	0,01
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0025	0,005
Sắt (Fe)	0,001	0,003
Mangan (Mn)	0,0003	0,0006
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,03	0,03

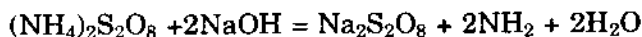
Điều chế

1. $Na_2CO_3 + (NH_4)_2S_2O_8 = Na_2S_2O_8 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O$

điều chế thành phẩm hạng *t.k* như sau:

Nghiền nhỏ trong cối 430*g* $Na_2CO_3.10H_2O$ (*t.k.p.t*) với 340 $(NH_4)_2S_2O_8$ (*t.k.p.t*). Để tách NH_3 người ta đun nóng hỗn hợp đến 40–50° hay thổi không khí đã loại hết CO_2. lọc hút khối tinh thể trên phễu có đáy thủy tinh xốp và phơi khô trong chỗ tối.

2. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta làm như sau:



$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2NaOH = Na_2S_2O_8 + 2NH_2 + 2H_2O$$

Cho vào bình cầu đáy tròn, dung tích 500*ml*, 122*g* $(NH_4)_2S_2O_8$ (*t.k.p.t*) và 100*ml* dung dịch NaOH 33% (*t.k*). Nối bình cầu với

bơm chân không và đun nóng. Người ta cất amoniac và nước ở 30–40°. Khi đó dung dịch bay hơi mất một nửa, làm lạnh dung dịch, lọc tinh thể vừa tách ra và sấy khô trong vòng 1–2 giờ ở 40°. Lượng thành phẩm thu được, hàm lượng 97–99% $Na_2S_2O_8$ là 88*g*. Nước cái chứa NaOH không quá 12*g/làm* được dùng để tổng hợp lần sau. Trong trường hợp đó, hiệu suất có thể đến 94%.

NATRI PHOTHOMOLYPDAT

Natrium phosphomolipdaenicum	*Sodium phosphomolybdate*	*Phosphormolydansaeres natrium*

$Na_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] . H_2O$ TLPT 1945,40

Tính chất

$Na_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] . H_2O$ là những tinh thể vàng, rất dễ tan trong nước. Phải bảo quản thành phẩm trong lọ đậy kín làm bằng thủy tinh màu da cam, tránh bụi và NH_3.

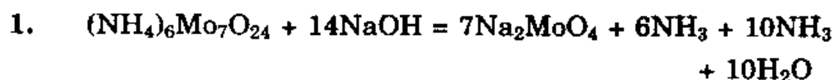
Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

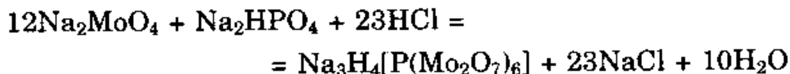
Theo ĐKKTLK 4222–53, thành phẩm hạng *t.k.p.t* và *t.k* phải chứa 3,5 – 4,0% P_2O_5 và 90,5 – 94,0% MoO_3 (trong cả hai trường hợp đều phải qui ra bã sau khi nung), hao hụt lượng khi nung 12 – 17%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Na_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] . H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,01	0,02
Clorua (Cl)	0,01	0,02
Sunfat (SO_4)	0,01	0,02
Muối amoni (NH_4)	0,005	0,015
Sắt (Fe)	0,001	0,002
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,002	0,003

Điều chế


1. $$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 14NaOH = 7Na_2MoO_4 + 6NH_3 + 10NH_3 + 10H_2O$$



$$12Na_2MoO_4 + Na_2HPO_4 + 23HCl =$$
$$= Na_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] + 23NaCl + 10H_2O$$

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* thì hòa tan 100*g* amoni polypdat $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ trong 300*ml*, trong bát bạc được đun nóng trên nồi cách thủy và để trong tủ hút. Thêm 49*g* NaOH và vừa tiếp tục đun nóng cho đến khi mất mùi NH_3 vừa thêm bù nước bay hơi. Lọc và thêm vào dung dịch 16,9*g* Na_2HPO_4 . $12H_2O$. 104*ml* axit clohydric (t.l riêng 1,19). Dung dịch phải lập tức có màu vàng, đó là quá trình đi đúng hướng. Sau đó làm bay hơi trên nồi cách thủy, cho đến xuất hiện váng tinh thể, rồi để nguội chậm trên nồi cách thủy. Lọc lấy tinh thể ra, hòa tan 120–120*ml* nước nóng, khuấy bằng đũa thủy tinh, cô đến khi xuất hiện váng và để nguội chậm. Lọc lấy tinh thể và hòa tan trong 100*ml* nước nóng rồi kết tinh lại lần hai, thứ ba cũng như trên. Để kết tinh lại lần cuối cùng, người ta hòa tan muối trong 60–80*ml* nước nóng, lọc hai lần qua giấy lọc dày và làm bay hơi trong chân không. Lọc hút tinh thể vừa tách ra khi làm lạnh và sấy khô trong bình hút ẩm bằng H_2SO_4. lắc nước cái sau lần kết tinh đầu tiên với axeton trong phễu chiết (cứ 50*ml* dung dịch lấy 30*ml* axeton). Chất lỏng phân thành ba lớp, bỏ lớp trên và dưới cùng, còn lớp giữa (màu lục) là dung dịch natri photphomolypdat trong axeton thì tách ra, cất axeton trên nồi cách thủy và đổ phần còn lại vào chén sứ. Thêm 7*ml* HNO_3 (t.l riêng 1,4) để oxy hóa các oxyt thếp của melypden, lọc dung dịch vàng và cô đến kết tinh. Kết tinh lại muối trong nước như đã nói ở trên, và một lần cô trong chân không.

Nước cái các lần kết tinh nhập vào với nhau và cô cho đến xuất hiện váng. Muối tách ra khi làm lạnh, đem kết tinh lại từ hai đến ba lần theo kiểu thông thường và mỗi lần cô trong chân không.

Lượng chung của thành phẩm là 60*g* (70%).

2. Muốn điều chế thành phẩm ở dạng dung dịch, người ta hòa tan 20*g* amoni molypdat $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ trong 20*ml* nước nóng và thêm 100*g* HNO_3 (t.l riêng 1,2). Thêm vào chất lỏng,

được đun nóng trên nồi cách thủy, dung dịch Na_2HPO_4 cho đến khi kết tinh ngừng tách ra. Gạn bỏ chất lỏng đã lắng trong, rửa kết tinh với nước nóng, lọc hút và hòa tan bằng cách đun nóng trên nồi cách thủy với lượng dung dịch Na_2CO_3 20% càng ít càng tốt.

Cô dung dịch đến khô, nung bã cho đến khi đuổi hết NH_3, tẩm vài giọt HNO_3 và lại nung đến chảy lỏng. Cuối cùng, hòa tan muối trắng trong 20*ml* nước và thêm vào một ít HNO_3 (khi đó dung dịch có màu vàng).

NATRI PHOTPHOVONFAMAT

Natrium phosphowolframicum	*Sodium phosphotungstate*	*Phosphorwolframs aures*

$Na_2H_5\ [P(W_2O_7)_6]$ TLPT 2961,037

Tính chất

$Na_2H_5\ [P(W_2O_7)_6]$ là những tinh thể trắng nhỏ ly ti, lên hoa ngoài không khí. Tan nhiều trong nước (47,39% ở 20°).

Bảng 278 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $Na_2H_5\ [P(W_2O_7)_6]$*

$Na_2H_5\ [P(W_2O_7)_6]$ %	d_4^{20}	$Na_2H_5\ [P(W_2O_7)_6]$ %	d_4^{20}
5	1,044	35	1,414
15	1,134	45	1,613
25	1,262		

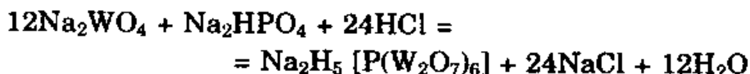
Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTLK 4295–53, thành phẩm *t.k*, phải chứa ít nhất 87% WO_3, còn thành phẩm *t.k.p.t* ít nhất 86,8%, thành phẩm *t.k* ít nhất 86,8%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Na_2H_5\ [P(W_2O_7)_6]$ là (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,003	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,008	0,01	0,02
Sunfat (SO_4)	0,01	0,02	0,03
Amoni (NH_4)	0,005	0,005	0,01
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,002	0,003	0,005

Điều chế



$$12Na_2WO_4 + Na_2HPO_4 + 24HCl = Na_2H_5[P(W_2O_7)_6] + 24NaCl + 12H_2O$$

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.h.h* người ta hòa tan 100*g* $Na_2WO_4.2H_2O$ (*t.k.h.h*) và 15*g* $Na_2HPO_4.12H_2O$ (*t.k.h.h*) trong 400*ml* nước nóng, rồi rót vào đó thành từng tia nhỏ 100*ml* HCl (*t.k.h.h*, t.l riêng 1,19).

Kết tủa vàng WO_3 tách ra lúc đầu sẽ tan trong axit thừa và những tinh thể nhỏ natri photphovonfamat bắt đầu hiện ra.

Cô dung dịch trên nồi cách thủy đến còn một nửa thể tích và để nguội chậm. Lọc hút tinh thể rồi kết tinh lại để loại tạp chất Cl^-. Muốn vậy, hòa tan 100*g* muối trong 200*ml* nước nóng, lọc, cô cho đến khi xuất hiện tinh thể dưới đáy và làm nguội chậm.

Nếu khi cô có màu chàm nhạt hay tím hiện ra (kết quả khử W^{6+}) thì thêm 0,5–1*ml* nước brom hay H_2O_2, 3% (thêm từng giọt cho đến mất màu).

Lọc hút muối và sấy khô trên kính ở nhiệt độ không quá 35–40° cho đến khi không dính vào đũa thủy tinh.

Trong thời gian tổng hợp cần tránh không cho bụi, các chất hữu cơ và dấu vết NH_3 rơi vào dung dịch.

NATRI PYROPHOTPHAT

(Natri diphotphat)

Natrium pyrophosphoricum	*Sodium pyrophosphate*	*Natrium pyrophosphat*

$Na_4P_2O_7$. TLPT 265,914

$Na_4P_2O_7.10H_2O$ TLPT 446,074

Tính chất

$Na_4P_2O_7$ khan, là khối trắng có t.l riêng 2,45, nóng chảy ở 988°. Hydrat $Na_4P_2O_7.10H_2O$ là những tinh thể không màu, lấp lánh có t.l riêng 1,85, tan trong nước và không tan rượu. Dung dịch nước có phản ứng kiềm; khi đun sôi mà có mặt axit thì chuyển thành Na_2HPO_4.

Bảng 279 – *Độ tan $Na_4P_2O_7$ trong nước*

t°C	$Na_4P_2O_7$ %	t°C	$Na_4P_2O_7$ %	t°C	$Na_4P_2O_7$ %
0	3	30	9,0	60	18,0
10		40	11,9	70	20,3
20	5	50	14,8	80	23,1

Bảng 280 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $Na_4P_2O_7$*

$Na_4P_2O_7$ %	d_4^{20}	$Na_4P_2O_7$ %	d_4^{20}
1	1,009	3	1,028
2	1,019	4	1,037

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 342–41, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99% $Na_4P_2O_7.10H_2O$ còn thành phẩm *t.k*, ít nhất 97%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Na_4P_2O_7.10H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,002	0,005
Sunfat (SO_4)	0,05	0,05
Sắt (Fe)	0,001	0,003
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001	0,002
Asen (As)	0,0001	0,0005
Orthophotphat (PO_4)	0,3	0,3
Natri cacbonat (Na_2CO_3)	0,15	0,3

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm khan và ngậm nước hạng *t.k.p.t* người ta làm như sau:



$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O$$

Cho 18*g* $Na_2HPO_4.12H_2O$ (*t.k*) vào bát sứ đậy kín bằng đồng hồ để tránh bắn tung tóe và sấy 4–5 giờ ở 120–130°. Nung đỏ

muối khan (37*g*) trong chén sứ to ở 550–600° trong vòng 2–3 giờ, thỉnh thoảng trộn. Nung đỏ cho đến bao giờ mẫu thử thành phẩm hòa tan trong nước tạo thành với bạc natri kết tủa hoàn toàn trắng (chứ không phải vàng nhạt).

Muốn điều chế hydrat tinh thể thì hòa tan muối đã nung trong 320*ml* nước ở 70–75°, đem bay hơi dung dịch ở 70–75° cho đến khi tạo thành váng tinh thể dày đặc và để nguội từ từ đến 20°. Lọc hút tinh thể, rửa với nước 50*ml* nước, phơi khô trên giấy da cừu và chuyển vào lọ có nút nhám. Thu được 100*g* (85%).

NATRI PYROSUNFAT

(Natri disunfat)

Natrium pyrosulfuricum	*Sodium pyrosulfate*	*Natrium pyrosulfat*

$Na_2S_2O_7$ TLPT 222,114

Tính chất

$Na_2S_2O_7$ là khối đặc trắng dễ tan trong nước. T chảy 402°. Ở nhiệt độ cao tách ra SO_3 (ngay ở 320–370° đã tách hút ít).

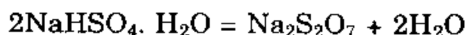
Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT BHC 2871–51, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 95% $Na_2S_2O_7$ còn thành phẩm *t.k,* ít nhất 92,5%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Na_2S_2O_7$ (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,005	0,02
Clorua (Cl)	0,0005	0,001
Photphat (PO_4)	0,0005	0,001
Asen (As)	0,00005	0,00005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,0005
Sắt (Fe)	0,0008	0,001
Axit silic (chất kết tủa với amoniac).	0,01	0,025
Canxi và magiê ($CaO + Mg_2P_2O_7$)	0,005	0,01

Điều chế



$$2NaHSO_4 . H_2O = Na_2S_2O_7 + 2H_2O$$

Đun nóng 100*g* $2NaHSO_4 . H_2O$ trong bát sứ đến 200–250°. Muốn nóng chảy sôi (*cần phải có kính bảo vệ!*) mất nước kết tinh. Sau 30*ph* tăng nhiệt độ lên 320°. Đầu tiên có những bong bóng khí to thoát ra từ muối nóng chảy, về sau các bong bóng trở nên nhỏ dần và cuối cùng xuất hiện làn khói nhẹ SO_3. như thế là phản ứng kết thúc.

Đổ muối nóng chảy vào cối sứ, sau khi nguội đem đập nhỏ thành từng cục và khi đang còn ấm chuyển vào lọ đậy kín. Thu được khoảng 80*g* (gần 100%).

NATRI PYROSUNFIT

Natrium bisulfurosum *Sodium bisulfite* *Natrium bisulfit*

$Na_2S_2O_5$ TLPT 190,114

Tính chất

$Na_2S_2O_5$ là chất bột trắng sực mùi chất SO_2. Để ngoài không khí mất SO_2 và hấp thụ oxy chuyển thành Na_2SO_3 và SO_3. dung dịch $Na_2S_2O_5$ hòa tan lưu huỳnh tạo thành $Na_2S_2O_3$.

Bảng 281 – *Độ tan $Na_2S_2O_5$ trong nước*

t°C	$Na_2S_2O_5$ %	t°C	$Na_2S_2O_5$ %	t°C	$Na_2S_2O_5$ %
0	37,4	22,8	39,8	59	44,3
10,4	38,8	31,4	40,8	81,4	47,4
15	39,2	40,2	41,6	97,2	49,1

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo những điều kiện kỹ thuật tạm thời của VTT, thành phẩm *t.k* phải chứa ít nhất 90% $Na_2S_2O_5$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Na_2S_2O_5$ là (%):

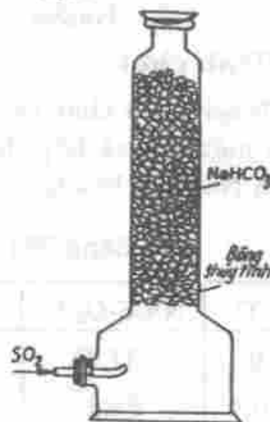
Chất không tan trong nước	0,01
Clorua (Cl)	0,01
Sắt (Fe)	0,001
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,002
Asen (As)	0,0002

Theo ĐKKT BHC 1944–49, dung dịch natri pyrosunfit hạng *t.k* phải có màu vàng sáng và chứa ít nhất 36,5% $NaHSO_3$ (hay ít nhất 22,5% SO_2). Dung dịch phải có phản ứng trung hòa hay axit yếu.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong dung dịch pyrosunfit hạng *t.k* là (%):

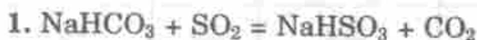
Sắt (Fe)	0,01
Clorua (Cl)	0,1
Asen (As)	0,0005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,01

Ngoài ra, phải thử phản ứng dung dịch: pha loãng 10*ml* dung dịch với nước (50*ml*) và thêm từ hai đến ba giọt dung dịch metyl da cam. Dung dịch phải vàng. Khi thêm 0,2*ml* NaOH 0,1*N* thì dung dịch phải từ da cam hay hồng phải chuyển thành vàng.



Hình 36. Cột điều chế natri pyrosunfit.

Điều chế


1. $NaHCO_3 + SO_2 = NaHSO_3 + CO_2$


$2NaHSO_3 = Na_2S_2O_5 + H_2O$

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t*, người ta người ta cho vào bình cầu dung dịch chứa 80*g* $NaHCO_3$ (*t.k*) trong 400–600*ml* nước(*) và cho dòng SO_2 (đã được rửa bằng nước) lội qua cho đến khi nào

(*) Có thể thay $NaICO_3$ bằng 140g $Na_2CO_3.10H_2O$ hay 40gNaOH

khí CO_2 ngừng thoát ra. Dung dịch $NaHSO_3$ sực mùi SO_2 được bảo quản(*) trong lọ đậy kín. Muốn điều chế $Na_2S_2O_5$ thì thêm vào dung dịch một thể tích rượu bằng thể tích dung dịch và lọc hút bột tinh thể tách ra. Hiệu suất 80–90%.

2. Có thể điều chế Natri pyrosunfit bằng phương pháp khô theo phản ứng:



$$2NaHCO_3 + 2SO_2 = Na_2S_2O_5 + 2CO_2\uparrow + H_2O$$

Nạp hỗn hợp $NaHCO_3$ với những mảnh thủy tinh lớn vào cột giấy khô thông thường (*h.36*) có lót lớp bông thủy tinh ở phần dưới cột. Cho dòng khí SO_2 đi vào phía dưới cột đến khi nào ngừng thoát ra CO_2 và khí SO_2 đi qua mà cột không bị hấp thụ. Khi đó tách thủy tinh mảnh ra trong quá trình phản ứng, tập trung ở phần dưới cột, nên muối điều chế thực chế rất khô.

Sau đó nung muối khan (73*g*) 2–3 giờ trong một chén sứ lớn ở 550 – 600°, thỉnh thoảng trộn đều. Tiến hành nung cho đến khi nào mẫu thành phẩm hòa tan trong nước cho kết tủa trắng tinh (chứ không vàng nhạt) với $AgNO_3$. hiệu suất 65 – 67*g* (100%).

Thành phẩm dạng tinh thể điều chế từ muối vừa nung. Hòa tan muối khan ở 70 – 75° trong 320*ml* nước. Cô dung dịch ở 70 – 75° đến khi nào tạo thành váng kết tinh dày, rồi để nguội chậm đến 20°. Lọc hút các tinh thể trên phễu Besne, rửa bằng 50*ml* nước, phơi khô trên giấy da dê, rồi chuyển vào lọ có nút nhám.

Hiệu suất 100*g* (85%). Thành phẩm thu được thường ứng với thuốc thử hạng *t.k.p.t.*

NATRI SILICAT

(Thủy tinh tan)

Natrium silicium	*Sodium silicate*	*Natrium silikat*
	Water glass	*Natronwasserglass*

$Na_2SiO_3.9H_2O$ TLPT 284,22

(*) Khi điều chế $NaHSO_3$ cần nhớ rằng, muối đó chỉ tồn tại trong dung dịch, còn khi kết tinh thì lại tách ra pyrosunfit $Na_2S_2O_5$ dung dịch một thể tích rượu bằng thể tích dung dịch và lọc hút bột tinh thể tách ra. Hiệu suất 80 – 90%.

Tính chất

$Na_2SiO_3.9H_2O$ là những tinh thể hình thoi không màu, có t.l riêng 2,0. Muối khan là khối dạng thủy tinh vô định hình có t.l riêng 2,4. T chảy 1088°. Tan trong nước, không tan trong rượu. Dung dịch nước Na_2SiO_3 (thủy tinh lỏng) là chất lỏng trong suốt, đặc sệt, không màu hay vàng nhạt, có phản ứng kiềm*. Bị các axit phân hủy (ngay cả axit cacbonic) tác ra kết tủa keo đông axit silixic. Dung dịch Na_2SiO_3 phải được bảo quan trong các lọ có nút cao su vì nút gỗ và thủy tinh sẽ bị dính chắt vào miệng lọ.

Bảng 282 – *Tỷ trọng các dung dịch nước* Na_2SiO_3

Na_2SiO_3 %	d_4^{18}	Na_2SiO_3 %	d_4^{18}	Na_2SiO_3 %	d_4^{18}
1	1,0094	10	1,1122	20	1,2385
2	1,0203	12	1,1365	22	1,2653
4	1,0425	14	1,1613	24	1,2926
6	1,0652	16	1,1866	26	1,3204
8	1,0884	18	1,2123		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4239–18, dung dịch 5*g* thành phẩm *t.k.p.t* hay 2*g* thành phẩm *t.k* trong 100*ml* nước phải trong suốt và không chứa tạp chất cơ học. Nếu dung dịch hơi trắng đục cũng vẫn được. Thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa 19,3–22,8% Na_2O, còn thành phẩm *t.k* phải chứa 18,7–23,4%, tỷ số Na_2O(%) SiO_2(%) đối với thành phẩm *t.k.p.t* phải bằng 1,03 ± 0,03, còn đối với thành phẩm *t.k* 1,03 ± 0,06. dung dịch 5*g* thành phẩm (đối với độ chính xác 0,1*g*) trong 25*ml* nước khi thêm vào 5*ml* HCl (t.l riêng 1,12) phải không sủi bọt do CO_2 thoát ra.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Na_2SiO_3.9H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Clorua (Cl)	0,01	0,02
Sunfat (SO_4)	0,01	0,02
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001	0,002
Setqui oxyt (Al_2O_3 + Fe_2O_3)	0,05	0,1

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm tinh thể, người ta trộn hỗn hợp thủy tinh tan và dung dịch NaOH thế nào cho có tỷ lệ SiO_2:Na_2O:H_2O = 10: 12,75:88. lượng thuốc thử nói dưới đây chỉ dùng đối với thủy tinh có thành phẩm đã cho, đối thủy tinh có thành phẩm khác cần tính lại.

Thêm 100*g* thủy tinh tan (thành phẩm 30,58% SiO_2, 14,34% Na_2O) vào dung dịch 31,8*g* NaOH (*t.k*) trong 200*ml* nước. Khuấy hỗn hợp và lọc qua giấy lọc kép để được dung dịch trong suốt hoàn toàn. Thêm vào dung dịch "mầm tinh thể" tức là vài tinh thể $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ đã điều chế và để yên trong một đêm. Lọc hút tinh thể, rửa với rượu (30*ml*) và sấy khô trong chân không (300*mmHg*) ở nhiệt độ không quá 30°. Thành phẩm cho vào lọ có nút tráng parafin. Thu được 100–115*g*.

NATRI SUNFAT

Natrium sulfuricum	*Sodium sulfate* *Glauber's salt*	*Natrium sulfat* *Glaubersalz*

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ TLPT 322,208

Na_2SO_4 LPT 142,048

Tính chất

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ là những tinh thể lăng trụ đơn tà lớn, không màu, có t.l riêng 1,46, có vị mặm đắng. Bị lên hoa nhanh ngoài không khí, chuyển thành bột trắng của muối khan. $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ nóng chảy trong nước kết tinh ở 32,4°. Na_2SO_4 khan có T chảy 885°, T sôi 1430°.

Bảng 283 – *Độ tan Na_2SO_4 trong nước*

t°C	Na_2SO_4 %	t°C	Na_2SO_4 %	t°C	Na_2SO_4 %
0	4,5	25	21,9	50	31,9
10	8,2	30	28,8	70	30,5
15	11,7	32,28	33,2	90	30,0
20	16,1	40	32,5	100	29,9

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4166–48, và 4174–48 phải thử phản ứng dung dịch nước của thành phẩm.

Bảng 284 – *Tỷ trọng các dung dịch nước Na_2SO_4*

$Na_2SO_4.10H_2O$ %	Na_2SO_4 %	d^{15}	$Na_2SO_4.10H_2O$ %	Na_2SO_4 %	d^{15}
1	0,441	1,0040	16	7,056	1,0642
2	0,881	1,0079	17	7,497	1,0683
3	1,323	1,0118	18	7,938	1,0725
4	1,764	1,0158	19	8,379	1,0766
5	2,205	1,0198	20	8,820	1,0807
6	2,646	1,0238	21	9,261	1,0849
7	3,087	1,0278	22	9,702	1,0890
8	3,528	1,0318	23	10,143	1,0931
9	3,969	1,0358	24	10,584	1,0973
10	4,410	1,0398	25	11,025	1,1015
11	4,851	1,0439	26	11,466	1,1057
12	5,292	1,0479	27	11,907	1,1100
13	5,773	1,0520	28	12,348	1,1142
14	6,374	1,0560	29	12,789	1,1184
15	6,615	1,0610	30	13,230	1,1226

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm Na_2SO_4 khan và $Na_2SO_4.10H_2O$ là (%):

Tạp chất	Na_2SO_4 khan TCQG 4166–48			$Na_2SO_4.10H_2O$ TCQG 4171–48		
	t.k.h.h	*t.k.p.t*	*t.k*	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01	0,02	0,002	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,001	0,003	0,005	0,0005	0,001	0,002
Muối amoni (NH_4)	0,002	0,002	0,006	0,001	0,001	0,003
Nitrat (NO_3)	0,002	0,002	0,006	0,001	0,001	0,003
Sắt (Fe)	0,0002	0,0006	0,0015	0,0001	0,0004	0,008

Canxi, magiê và chất kết tủa với amoniac	0,02	0,04	0,1	0,01	0,02	0,05
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001	0,002	0,004	0,0005	0,001	0,002
Asen (As)	0,0002	0,0005	0,0005	0,0001	0,0001	0,0003
Hao hụt trọng lượng khi nung	0,2	0,2	0,5	–	–	–

Điều chế



$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + CO_2$$

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t*, người ta thêm dung dịch vào Na_2SO_4 20% (*t.k.p.t*) từng lượng nhỏ Na_2CO_3 khô (*t.k*) hỗn hợp đến khi CO_2 ngừng thoát ra và dung dịch có phản ứng kiềm yếu. Đun nóng dung dịch đến sôi, lọc và nước lọc đem cô cho đến khi bắt đầu kết tinh. Khi làm nguội tinh thể $Na_2SO_4.10H_2O$ tách ra.

Muốn điều chế thành phẩm khan, người ta nung nóng decahydarat ($Na_2SO_4.10H_2$) trong bát sứ ở nhiệt độ gần 100° cho đến khi được chất bột trắng xốp.

NATRI SUNFIT

Natrium sulforusum *Sodium sulfite* *Natrium sulfit*

$Na_2SO_3.7H_2O$ TLPT 252,160

Tính chất

$Na_2SO_3.7H_2O$ là những tinh thể lớn không màu, thuộc hệ đơn tàm có t.l riêng 1,56 dễ tan trong nước và cho phản ứng kiềm.

Ngoài không khí bị lên hoa và oxy hóa biến thành Na_2SO_4. Ở 150° mất nước kết tinh; khi đun nóng mạnh nóng chảy thành hỗn hợp Na_2S và Na_2SO_4.

Khi bảo quản trong lọ, chính lớp Na_2SO_3 trên cùng bảo vệ chắc chắn cho các lớp dưới không bị oxy hóa. Na_2SO_3 khan là chất bột tinh thể có t.l riêng 2,633, bị oxy hóa chậm hơn tinh thể ngậm nước nhiều, khi để ngoài không khí khô không bị biến đổi.

Bảng 285 – *Độ tan Na_2SO_3 trong nước*

t°C	Na_2SO_3 %	t°C	Na_2SO_3 %	t°C	Na_2SO_3 %
0	12,5	33,4	28,0	70	23,5
10	16,0	40	27,0	80	22,6
20	20,7	50	25	90	21,7
30	26,1	60	24,5	100	21,2

Bảng 286 – *Tỷ trọng các dung dịch nước Na_2SO_3*

Na_2SO_3 %	d_4^{49}	Na_2SO_3 %	d_4^{49}	Na_2SO_3 %	d_4^{49}
1	1,0078	8	1,0751	14	1,1346
2	1,0172	10	1,0948	16	1,1549
4	1,0363	12	1,1146	18	1,1755
6	1,0556				

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 195–41, thành phẩm khan *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 94,0% Na_2SO_3. còn thành phẩm *t.k* ít nhất 91,0%.

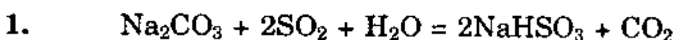
Theo TCQG 429–41, thành phẩm tinh thể *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 96,0% $Na_2SO_3.7H_2O$, còn thành phẩm *t.k* ít nhất 91,0%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong Na_2SO_3 khan và trong các hạng thành phẩm hydrat $Na_2SO_3.7H_2O$ khác nhau là (%):

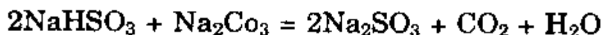
Tạp chất	Đối với Na_2SO_3 khan		Đối với $Na_2SO_3.7H_2O$	
	t.k.p.t	*t.k*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,01	0,02	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,01	0,02	0,005	0,01
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001	0,002	0,001	0,001
Sắt (Fe)	0,001	0,002	0,001	0,002
Asen (As)	0,0001	0,0005	0,0001	0,0005
Sunfit axit ($NaHSO_3$)	không có	không có	không có	không có
Cacbonat (Na_2CO_3)	0,3	0,3	0,3	0,3

Điều chế

1.



$$Na_2CO_3 + 2SO_2 + H_2O = 2NaHSO_3 + CO_2$$



$$2NaHSO_3 + Na_2Co_3 = 2Na_2SO_3 + CO_2 + H_2O$$

Chia đôi dung dịch đã lọc chứa 160*g* $Na_2CO_3.10H_2O$ (hay lượng NaOH tương đương) trong 320*ml* nước; trong khi đun nóng đến 40° trên nồi cách thủy, người ta làm bão hòa SO_2 nửa dung dịch đầu. Đổ nửa dung dịch thứ hai vào dung dịch đầu (bây giờ chứa $NaHSO_3$), khi đó dung dịch natri sunfit được tạo thành.

Dung dịch để yên cho kết tinh, cố gắng bảo vệ đến mức tối đa khỏi tác dụng của không khí. Ks 80–90%.

2. Muốn điều chế Na_2SO_3 khan hạng *t.k* người ta điều chế dung dịch bão hòa $Na_2SO_3.7H_2O$ (*kỹ thuật*) ở 33° (t.l riêng của dung dịch 1,28–1,30). Thêm một ít dung dịch NaOH đặc để kết tủa Ca, Mg và các kim loại khác, rồi lọc. Từ từ đun nóng nước lọc đến 100–105°, khi đó Na_2SO_3 khan tách ra. Lọc hút nhanh dung dịch và phơi khô muối ở nhiệt độ phòng.

NATRI SUNFUA

Natrium sulfuratum *Sodium sulfide* *Natrium sulfit*

$Na_2S.9H_2O$	TLPT	240,192
$Na_2S.5H_2O$	TLPT	168,128

Tính chất

Tinh thể ngậm nước $Na_2S.9H_2O$ là những tinh thể lăng trụ vuông lớn, không màu trong suốt hay có màu nhạt, tan trong nước cho phản ứng kiềm mạnh.

Dung dịch Na_2S ngoài không khí bị oxy hóa nhanh vì thế, theo một số tác giả nên bảo quản nó dưới lớp dầu. Ngoài không khí, thành phẩm hóa ẩm, nhưng không chảy rữa, đồng thời bị oxy hóa chậm.

T.l riêng của Na_2S khan 1,86. T chảy 1180° ± 10°.

Bảng 287 – *Độ tan Na_2S trong nước*

t°C	Na_2S %	t°C	Na_2S %	t°C	Na_2S %
0	13,4	45	24,2	70	30,2
18	15,3	48	26,3	80	32,9
28	17,7	60	28,1	90	36,4
37	21,0				

Bảng 288 – *Tỷ trọng các dung dịch nước Na_2S*

Na_2S %	d_4^{18}	Na_2S %	d_4^{18}	Na_2S %	d_4^{18}
1	1,010	8	1,091	14	1,163
2	1,021	10	1,115	16	1,188
4	1,044	12	1,139	18	1,214
6	1,067				

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 2053–43, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 97% $Na_2S.9H_2O$, còn thành phẩm *t.k* ít nhất 92%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Na_2S.9H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,002	0,005
Chất bị oxy hóa (qui ra $Na_2S_2O_3.5H_2O$)	1,02	3,0
Muối amoni (NH_4)	0,00	0,006
Kim loại nhóm H_2S	không có	không có

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* từ sản phẩm kỹ thuật, người ta làm như sau:

1. Hòa tan 400*g* sản phẩm kỹ thuật trong 400*ml* nước nóng *(trong tủ hút)*, qua giấy lọc gấp, và nước lọc vừa làm thật lạnh vừa khuấy mạnh. Lọc hút tinh thể vàng ly ti (500–700*g*), đổ vào bát, thêm 15*ml* nước và 0,2*g* $Ba(OH)_2$ đun nóng, lọc và để nguội.

Lọc hút tinh thể vừa tách ra và một cho tinh thể hoàn toàn tinh khiết, người ta thêm 5 – 20*ml* nước, đun nóng cho tan hết. Thêm 2–3*g* ZnO, cẩn thận khuấy trộn để yên, lọc và nước lọc ướp lạnh bằng nước đá, trong khi đó liên tục khuấy.

Lọc hút tinh thể trắng ly ti và nếu cần sấy khô 24 giờ trong bình hút ẩm chân không có chứa $CaCl_2$. thuốc được 70 – 140*g*.

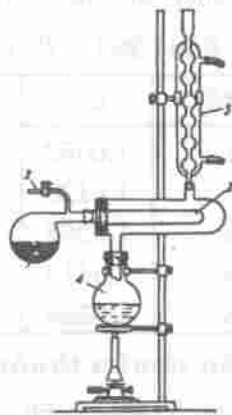
Nếu tinh thể điều chế có màu hơi vàng, thì kết tinh lại lần nữa sau khi thêm một ít ZnO.

2. Theo phương pháp khác, thì người ta hòa tan 250*g* NaOH (*t.k*) trong 1*l* nước, lọc và chia dung dịch làm đôi. Trong một phần cho dihydro sunfua lội qua đến hoàn toàn bão hòa, sau đó thêm phần thứ hai vào và lọc mạnh. Nhớ đậy phễu bằng kính đồng hồ để giảm không đi vào. Nước lọc đem cô trong chân không trên nồi cách thủy ở 50–55° cho đến khi còn lại nửa thể tích. Hòa tan tinh thể $Na_2S.9H_2O$ tách ra với một ít nước. Dung dịch đổ vào lọ và ướp lạnh bằng nước đá, trong khi đó thường xuyên khuấy (cho nên "mầm" vào: một tinh thể nhỏ $Na_2S.9H_2O$ điều chế được).

Nhanh chóng lọc hút muối vừa tách ra, rửa từ hai đến ba lần với rượu (mỗi lần 25*ml*) và cho vào lọ có nút tốt. Thu được 400–450*g*.

3. Muốn điều chế Na_2S khan, người ta sấy khô tinh thể ngậm nước trong "súng lục" sấy Fitse có chứa P_2O_5 và dùng axeton làm chất lỏng để đun nóng.

Cấu trúc súng lục sấy Fitse được trình bày trên *h.37*. Chất làm khô (ví dụ P_2O_5) đặc trong súng lục 1 nối với ống nghiệm 2, bằng đầu nhám, trong ống nghiệm chứa chất đem sấy. Máy nối với chân không qua vòi 3.



Hình 37. "Súng lục" sấy.
1. "Súng lục"; **2.** Ống nghiệm với chất đem sấy; **3.** Vòi; **4.** Bình cầu đáy tròn chứa chất lỏng nóng; **5.** Ống sinh hàn ngược.

Tóm lại, nguyên tác cấu trúc súng lục sấy cũng giống như trong bình hút ẩm chân không. Ưu điểm nhất của thiết bị là cho phép sấy khô khi đun nóng. Muốn thế, đun sôi chất lỏng có nhiệt độ sôi thích ứng (trong trường hợp chúng là axeton. T sôi 56° trong bình cầu 4. Hơi làm nóng ống nghiệm và do đó thành phẩm được sấy khô. Hơi này ngưng tụ thành chất lỏng trong ống sinh hàn ngược 5 và chảy trở lại bình cầu 4.

Nhờ súng lục Fitse, có thể tiến hành sấy khô ở nhiệt độ rất xác định và làm tăng rất nhanh quá trình sấy khô bằng cách sử dụng đồng thời tác dụng của chất làm khô, chân không và đun nóng.

Bằng phương pháp điều chế như vậy thành phẩm chứa 4%; vì thế cần nung đỏ thêm muối tan được đến 700° trong dòng hydro.

NATRI TACTRAT

Natrium tartaricum *Sodium tartrate* *Natrium tartrat*

$Na_2C_4H_4O_6.2H_2O$ TLPT 230,090

Tính chất

$Na_2C_4H_4O_6.2H_2O$ là những tinh thể hình thoi không màu, trong suốt, dễ tan trong nước và không tan trong rượu.

Bảng 289 – *Tỷ trọng các dung dịch nước* $Na_2C_4H_4O_6$

$Na_2C_4H_4O_6$ %	d_4^{20}	$Na_2C_4H_4O_6$ %	d_4^{20}	$Na_2C_4H_4O_6$ %	d_4^{20}
1	1,0052	10	1,0702	20	1,1471
2	1,0123	12	1,0851	22	1,1633
4	1,0263	14	1,1002	24	1,1797
6	1,0410	16	1,1126	26	1,1963
8	1,0555	18	1,1313	28	1,2132

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 3656–51, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99% $Na_2C_4H_4O_6.2H_2O$ còn thành phẩm *t.k* ít nhất 98%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Na_2C_4H_4O_6.2H_2O$ khác nhau là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,002	0,005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,001
Sắt (Fe)	0,002	0,005

Ngoài ra, phải thử môi trường dung dịch nước của thành phẩm.

Hòa tan 5*g* thành phẩm thoát 100*ml* nước và thêm vào một giọt dung dịch rượu phenolphtalein 1%. Màu dung dịch xuất hiện phải biến mất khi thêm 0,3*ml* HCl 0,1*N*; nếu dung dịch không màu thì phải xuất hiện khi thêm 0,03*ml* NaOH 0,1*N*.

Điều chế

Hòa tan 100*g* axit tactric trong 200*ml* nước ở 80° và trung hòa dung dịch bằng $Na_2CO_3.10H_2O$ (*t.k*) cho đến khi có màu lục nhạt với chàm bromthymol (gần 200*g*). Thêm vào dung dịch 0,1 – 0,2*g* than hoạt tính, lọc, cô đến t.l riêng 1,5 và vừa ku khuấy vừa làm nguội. Lọc hút các tinh thể, rửa với 3–4*ml* nước và phơi khô ở nhiệt độ phòng. Thu được 60–70*g* thành phẩm hạng *t.k.p.t* và *t.k* (40–45%). Nước cái có thể nhập vào lần điều chế mới.

NATRI TETRABOTAT

Natrium biboricum	*Sodium teraborate*	*Natrium pyroborat*
Borax	*Borax. Borate of soda*	*Natrium biborat*
		Barax

$Na_2B_4O_7.10H_2O$ TLPT 381,42

A. Tinh thể

Tính chất

$Na_2B_4O_7.10H_2O$ là những tinh thể lăng trụ trắng, cứng, có t.l riêng 1,72. khi đun nóng, đầu tiên nóng chảy, sau đó phồng ra, mất nước kết tinh và cuối cùng chuyển thành khối dạng thủy tinh. Monohydrat $Na_2B_4O_7.10H_2O$ bền cho đến 200°; phân tử nước cuối cùng hoàn toàn bị tách ra ở 400–450°.

Muối tan nhiều trong nước, tan đáng kể trong glyxerin, hầu như không tan trong rượu. Dung dịch nước có phản ứng kiềm với quỳ và khi thêm axit clohydric cho đến khi axit phản ứng yếu thì làm nâu giấy nghệ.

Nếu kết tinh ở 56–80° thì từ dung dịch tách ra tinh thể tám mặt có thành phẩm $Na_2B_4O_7.5H_2O$; $Na_2B_4O_7$ khan là những cục nhỏ dạng thủy tinh không màu, có t.l riêng 2,37, hấp thụ hơi nước ngoài không khí và trở nên đục. T chảy 741°.

Bảng 290 – *Độ tan $Na_2B_4O_7$ trong nước*

t°C	$Na_2B_4O_7$ %	t°C	$Na_2B_4O_7$ %	t°C	$Na_2B_4O_7$ %
0	1,18	40	6,0	80	23,38
5	1,44	45	7,58	85	25,73
10	1,76	50	9,55	90	28,37
15	2,12	55	12,25	95	31,28
20	2,58	60,8	16,65	100	34,63
25	3,13	65	17,88	102,8	36,73
30	3,85	70	19,49	(T sôi)	
35	4,76	75	21,30		

Bảng 291 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $Na_2B_4O_7$*

$Na_2B_4O_7$ %	d_4^{20}
0,5	1,0042
1,0	1,0084
1,5	1,0131
2,0	1,0179
2,5	1,0226

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4199–48, thành phẩm tinh thể của tất cả các hạng thành phẩm phải chứa ít nhất 99,5% $Na_2B_4O_7.10H_2O$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Na_2B_4O_7.10H_2O$ là (%):

Tạp chất	t.k.h.h	t.k.p.t	t.k
Chất không tan trong axit clohydric	0,003	0,005	0,02
Clorua (Cl)	0,0005	0,002	0,005
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01	0,03
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,001	0,002
Sắt (Fe)	0,0003	0,0005	0,001
Asen (As)	0,0001	0,0005	0,001

Ngoài ra, theo TCQG phải kiểm tra cacbonat trong thành phẩm.

Điều chế

1. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.h.h* người ta hòa tan 140–150*g* natri tetraborat tinh thể thị trường trong 300*ml* nước, bằng cách đun nóng, không quá 60° và lọc dung dịch thu được qua giấy lọc gấp vào bát sứ, ướp lạnh trong nước đá. Nếu liên tục khuấy nước lọc bằng đũa thủy tinh sẽ thu được bột tinh thể mịn. Lọc hút tinh thể, rửa với một ít nước lạnh và kết tinh lại, sau đó phơi khô ngoài không khí trong vòng từ hai đến ba ngày. Thành phẩm thu được tương ứng công thức $Na_2B_4O_7.10H_2O$ và hoàn toàn có thể dùng được để xác định nồng độ.

2. Hòa tan 100*g* axit boric trong 120*g* Na_2Co_3, pha thành dung dịch 10%, lọc, cô đến t.l riêng 1,16 và để nguội. Tinh chế tinh thể vừa tách ra theo phương pháp 1.

B. Monohydrat (borac nung)

$Na_2B_4O_7.H_2O$ TLPT 219,29

Đun nóng borac tinh thể $Na_2B_4O_7.10H_2O$ trong bát hay cốc, đầu tiên muối nóng chảy, sau đó mất nước chuyển thành khối phồng xốp. Khi đó ngừng đun, sau khi nguội thì nghiền vụn khối đó và cho vào lọ đậy kín.

C. Khan

$Na_2B_4O_7$ TLPT 201,27

Chao borac nung nghiền nhỏ vào chén chịu nhiệt và đun nóng đến 900°. Muối nóng chảy và khi để nguội hóa rắn thành khối $Na_2B_4O_7$ khan.

NATRI THIOANTIMONAT

(Natri sunfoantimonat)

Natrium Thiostibicum	*Sodium Thioantimonate*	*Natrium sulfoantimonat Schlippesches salz*

$Na_3SbS_4.9H_2O$ TLPT 481,14

Tính chất

$Na_3SbS_4.9H_2O$ là những tinh thể tứ diện không màu bay hơi vàng nhạt, có t.l riêng 1,81, ngoài không khí bị phủ trên bề mặt lớp Sb_2S_3 nâu đỏ. Tan trong nước, không tan trong rượu. Dung dịch có phản ứng kiềm.

Bảng 292 – *Độ tan Na_3SbS_4 trong nước*

t°C	Na_3SbS_4 %	t°C	Na_3SbS_4 %
0	11,8	49,6	38,9
15	19,3	59,6	45,0
30	27,1	69,6	50,7
38	32,0	79,5	57,1

Điều chế



$$8NaOH + Sb_2S_3 + 6S = 2Na_2SbS_4 + Na_2SO_4 + 4H_2O$$

Thêm vào dung dịch 7,7*g* NaOH (*t.k*) trong 80*ml* nước ở trong bát sứ lớn, 18*g* Sb_2S_3 nghiền nhỏ và 3*g* bột lưu huỳnh, rồi vừa đun nóng hỗn hợp đến sôi, vừa khuấy, vừa thêm dần lượng nước để bù vào lượng đã bay hơi. Tiếp tục đun sôi cho đến khi nào màu xám ban đầu chuyển thành vàng nhạt. Khi đó gạn dung dịch qua giấy lọc và hòa tan khối còn lại trong bát với 50*ml* nước đun sôi. Sau khi lọc, người ta nhập tất cả các dung dịch lại và cô trên nồi cách thủy cho đến bắt đầu kết tinh, nếu trong quá trình đó dung dịch bị đục và có màu nâu thì thêm một ít NaOH. Tập trung các tinh thể vừa tách ra khi làm nguội trên phễu; từ nước cái chảy xuống có thể tách thêm một lượng tinh thể nữa bằng cách cho bay hơi.

Làm khô muối vừa thu được giữa hai tờ giấy lọc. Nếu muốn cho tinh thể không hóa nâu, thì bảo quản trong rượu chứa lượng nhỏ NaOH.

NATRI THIOSUNFAT

Natrium hyposulfurosum
Natrium thyosulfuricum
Sodium hybosulfate
Sodium thiosulfate
Natrium hyposulfat
Natrium thiosulfat


$Na_2S_2O_3.5H_2O$ TLPT 248,194

Tính chất

$Na_2S_2O_3.5H_2O$ là những tinh thể lăng trụ đơn tà to, trong suốt, có t.l riêng 1,73, không biến đổi ngoài không khí. Dễ tan trong nước, cho phản ứng kiềm yếu, không tan trong rượu. Nóng chảy trong nước kết tinh ở 56°; ở 100° thì mất nước. Khi nóng đỏ, phân hủy thành Na_2S và Na_2SO_4. bị axit mạnh phân hủy tách ra S và SO_2.

Bảng 293 – *Độ tan $Na_2S_2O_3$ trong nước*

t°C	$Na_2S_2O_3$ %	t°C	$Na_2S_2O_3$ %	t°C	$Na_2S_2O_3$ %
0	34,4	40	50,6	72	70,4
10	37,9	45	54,5	80,5	71,3
20	41,2	50	62,9	90,5	71,8
30	45,9	60	67,4	100	72,7

Bảng 294 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $Na_2S_2O_3$*

$Na_2S_2O_3$ %	d_4^{20}	$Na_2S_2O_3$ %	d_4^{20}	$Na_2S_2O_3$ %	d_4^{20}
1	1,0065	12	1,1003	24	1,2128
2	1,0148	14	1,1182	26	1,2328
4	1,0315	16	1,1365	28	1,2532
6	1,0483	18	1,1551	30	1,2739
8	1,0654	20	1,1740	35	1,3273
10	1,0827	22	1,1932	40	1,3827

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4215–48, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99,0% $Na_2S_2O_3.5H_2O$, còn thành phẩm *t.k* ít nhất 98%. Phải thử phản ứng dung dịch nước của thành phẩm.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Na_2S_2O_3.5H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,01	0,015
Canxi (Ca)	0,005	0,01
Sunfua (S)	0,0005	0,001
Sunfat và Sunfit (SO_4)	0,15	0,3

Điều chế

1. Đun sôi trong bình cầu có ống sinh hàn ngược dung dịch 100*g* $Na_2SO_3.7H_2O$ trong 200*ml* nước với 14*g* lưu huỳnh thôi, nghiền nhỏ và đã tẩm với rượu (nếu không làm như vậy lưu huỳnh không thấm dung dịch và nổi trên bề mặt) cho đến khi lưu huỳnh không tan được nữa. Lọc bỏ lưu huỳnh không hòa tan, cô dung dịch cho đến kết tinh và để nguội. Hiệu suất khoảng 60%.

2. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t*, người ta hòa tan 700*g* thiosunfat kỹ thuật trong 300*ml* nước nóng, lọc và vừa ướp lạnh xuống 0° vừa khuấy liên tục để thu được tinh thể nhỏ ly ti. Lọc hút muối vừa tác ra (450*g*) và kết tinh lại lần nữa, cũng trong những điều kiện như vậy. Có thể tách từ nước cái thành phẩm ít tinh khiết hơn.

3. Muốn điều chế thành phẩm hoàn toàn tinh khiết dùng cho phân tích, người ta nghiền nhỏ muối đã tinh chế bằng cách kết tinh lại với rượu, đổ khối đó lên giấy lọc và để cho rượu chảy xuống hết rồi rửa muối bằng rượu tuyệt đối và ete. Để yên thành phẩm trong một ngày đêm, đậy bằng tờ giấy lọc, sau đó cho vào lọ khô. Theo một số tác giả, thành phẩm tinh chế bằng cách đó chứa 99,99% thiosunfat và sau 5 năm bảo quản cũng còn chứa 99,9–99,94% $Na_2S_2O_3.5H_2O$.

NATRI VONFAMAT

Natrium wolframicum *Sodium tungstate* *Natrium wolframat*

$Na_2WO_4.2H_2O$ TLPT 329,93

Tính chất

$Na_2WO_4.2H_2O$ là những tinh thể hình lá trong có ánh xà cừ hay là những tinh thể mỏng hình thỏi, có t.l riêng 3,25; t.l riêng của thành phẩm khan 4,2, T chảy 698°. Tab trong nước, không tan trong rượu. Ngoài không khí bị lên hoa, khi đun nóng đến 100° mất hết nước.

Bảng 295 – *Độ tan Na_2WO_4 trong nước*

t°C	Na_2WO_4 %	t°C	Na_2WO_4 %	t°C	Na_2WO_4 %
0	36,5	20	42,2	80	47,4
5	40,0	40	43,8	100	49,2
10	41,9				

Bảng 296 – *Tỷ trọng các dung dịch nước Na_2WO_4*

Na_2WO_4 %	d_4^{20}	Na_2WO_4 %	d_4^{20}	Na_2WO_4 %	d_4^{20}
1	1,0074	10	1,0944	26	1,2862
2	1,0166	14	1,1372	30	1,3444
4	1,035	18	1,1833	34	1,4084
6	1,0546	22	1,2328	38	1,4786
8	1,0742				

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTTN □ 4–02–48, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99% $Na_2WO_4.2H_2O$, còn thành phẩm *t.k* ít nhất 98%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Na_2WO_4.2H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,1	0,5
Sunfat (SO_4)	0,01	0,08
Clorua (Cl)	0,005	0,01
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001	0,01

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm *t.k.h.h*, thoát cho vào Na_2WO_4 thừa dung dịch NaOH 20% và vừa khuấy vừa đun nóng bốn giờ. Sau đó để yên hỗn hợp từ hai đến ba ngày trong chỗ ấm, thỉnh thoảng khuấy. Lọc dung dịch qua phễu lọc thủy tinh, cô nước lọc cho đến khi bắt đầu kết tinh và ướp lạnh bằng nước đá. Lọc hút tinh thể vừa tách ra và làm khô bằng giấy lọc. Nước cái khi đem cô sẽ cho thêm một lượng sản phẩm đáng kể, tuy độ tinh khiết có kém hơn.

NHÔM BROMUA

Aluminium bromatum *Aluminium bromide* *Aluminium bromid*

$AlBr_3$ TLPT 266,73

Tính chất

$AlBr_3$ là những tinh thể óng ánh không màu, thuộc hệ đơn tà. T.l riêng ở trạng thái nóng chảy 2,745g/cm^3. Ở 97°, nóng chảy thành chất lỏng trong suốt linh động (như nước), sôi ở 260–270°. Bốc khói ngoài không khí. Tan trong CS_2 và axeton. Phản ứng mạnh với nước, giải phóng một lượng nhiệt lớn và làm tung tóe khối phản ứng.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

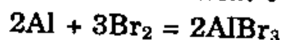
Theo ĐKKTTT 79–55, thành phẩm hạng *t.k.p.t.* phải chứa ít nhất 99%; còn hạng thành phẩm *t.k* ít nhất 98% $AlBr_3$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $AlBr_3$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Sắt (Fe)	0,003	0,005
Clorua (Cl)	0,2	0,3

Điều chế

Làm (trong tủ hút) đeo kính bảo hiểm và đeo găng tay cao su.



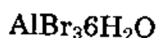
$$2Al + 3Br_2 = 2AlBr_3$$

Lấy 100*g* vỏ bào nhôm hay hạt nhôm cho vào trong bình cầu (bằng thủy tinh bền hóa học). Dung tích 1,5*l*, hoàn toàn khô. Nút bình có hai lỗ, một lỗ có ống nối với ống chứa canxi clorua khan, lỗ kia có phễu giọt xuyên qua, miệng phễu kéo dài thành ống mao quản.

Phễu giọt chứa 250*l* (800*g*) brom (*t.k*), mở khóa để từng giọt brom rơi xuống vỏ bào nhôm. Những giọt brom ban đầu làm cho một vài chỗ của bình cầu nóng lên đột ngột. Khi trong bình cầu đã tạo thành một lớp nhôm bromua thì có thể tăng tốc độ nhỏ giọt, chú ý để cho $AlBr_3$ ở thể lỏng (nếu không có, thì khẽ đun nhẹ bình cầu). Cuối cùng còn lại một ít nhôm chưa phản ứng; điều đó là cần thiết để bảo đảm đã sử dụng hết brom trong bình cầu.

Chưng cất $AlBr_3$ vừa điều chế trong bình cổ cong khô, ngắn cổ, nối với bình thu có lắp ống chứa canxi clorua khan để ngăn ẩm. Phần đoạn đầu có màu, để riêng ra và cho vào đó vỏ bào nhôm để tổng hợp lại. Còn chất lỏng của phân đoạn thứ hai thì đem chưng ở 260–270° và thu ngay vào bình để chứa thành phẩm, tại đây nó nguội và kết tinh. Bình đậy bằng nút tốt có gắn parafin. Thu được 715*g* (80%, qui ra brom).

B. Tinh thể ngậm nước



$AlBr_36H_2O$ TLPT 374,824

Tính chất

$AlBr_36H_2O$ là những tinh thể không màu, dễ tan trong nước. Khi đun nóng bị phân hủy thành Al_2O_3, Hbr và H_2O.

Bảng 297 – *Tỷ trọng các dung dịch nước* $AlBr_3$

$AlBr_3$ %	d_4^{20}	$AlBr_3$ %	d_4^{20}	$AlBr_3$ %	d_4^{20}
1	1,0057	8	1,0619	16	1,1336
2	1,0138	10	1,0792	18	1,1528
4	1,0289	12	1,0969	20	1,1725
6	1,0451	14	1,1150	22	1,1928

Điều chế

Làm trong tủ hút!

Cho vào bình cầu dung tích 5*l* mỗi lượng 30*g* hạt nhôm và 3*l* nước ấm (35–40°), sau đó từ từ mở khóa phễu giọt, trong phễu có đựng 240*g* brom (*t.k*).

Sau khi phản ứng kết thúc và chất lỏng mất màu, thì bắt đầu lọc, cô nước lọc cho đến khi tạo thành trạng thái sirô, rồi đặt vào bình hút ẩm vài ba ngày để kết tinh.

Tinh thể có màu nâu và hơi hồng hồng (có màu là do muối bị phân tích một phần); cho vào phễu lọc hút để hút tinh thể và phơi trên đĩa bằng đất sét xốp.

NHÔM CLORUA

Aluminium cloratum *Aluminium cloride* *Aluminium chlorid*

A. Khan

$AlCl_3$ TLPT 133,251

Tính chất

$AlCl_3$ là những tinh thể không màu trong hình sáu góc, t.l riêng 2,41. nóng chảy ở 190° (tại áp suất 2,5*at*). Khi cho muối nóng chảy $AlCl_3$ kết tinh, người ta quan sát thấy tinh thể của nó giảm đi khác thường (gần gấp đôi) và độ dẫn điện giảm xuống gần số không. Tại áp suất không khí, ở 183° thăng hoa mà không nóng chảy. Để ngoài không khí, nó hút ẩm, một phần bị thủy phân giải phóng ra HCl. Tan được trong nước (tạo thành $AlCl_3.6H_2O$), trong rượu và ete và giải phóng một lượng khá lớn khi tan.

Điều chế

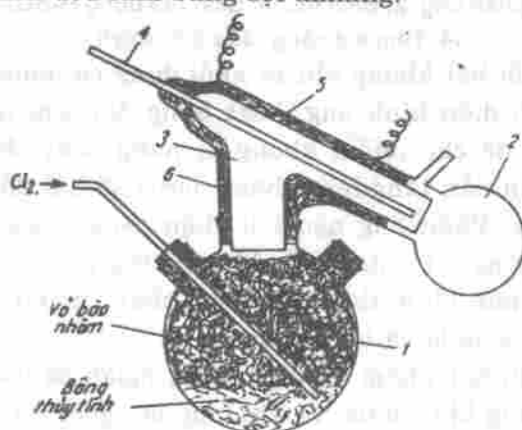
Thành phẩm chứa hơn 99% $AlCl_3$ có thể điều chế từ nhôm và clo. *Phải làm trong rủ hút!*

Lấy bình cầu ba cổ 1 *(h.38)* bằng thủy tinh bền, đặt vào đó một lớp bông thủy tinh chiều cao 2–3*cm*, phần tinh thể còn lại chứa đầy vỏ nhôm. Đun nóng bình cầu đến 100–200° và cho dòng khí clo khô đi vào ống dẫn khí bằng sứ *(trong tủ hút)* (xem *h.38*).

Phản ứng xảy ra làm nhôm nóng đỏ rực. $AlCl_3$ thăng hoa sẽ đi qua ống nối 3 và vào bình thu 2 các bộ phận để lấp ống canxi clorua khan. Để tránh cho ống nối không bị tắc, người ta nung nóng (đến 200°) và cách nhiệt nó với môi trường bên ngoài. Ngoài ra, thỉnh thoảng dùng đũa thủy tinh 4 để thêm ống khói. Mặc dù vậy, ống nối có thể bị $AlCl_3$ thăng hoa lấp kín và áp suất trong bình có thể tăng lên. Vì vậy, cần thiết phải đặt một cái khóa bảo hiểm trên đoạn ống dẫn khí clo.

Mọt đôi khi, do hỗn hợp nóng lên đột ngột khi phản ứng, bình phản ứng có thể bị nứt. Tuy vậy, ngay cả khi bị nứt nhẹ vẫn có thể sản xuất được.

Các nút bình đều làm bằng sợi amiăng.



Hình 38. Dụng cụ để điều chế nhôm clorua khan từ nhôm và clo:

1. Bình cầu ba cổ; **2.** Bình thu; **3.** Ống nối; **4.** Đũa thuỷ tinh;

5. Dây bếp điện; **6.** Chất cách nhiệt bằng aximăng.

Sản phẩm thu được là một khối màu vàng tươi chứa 99,3% $AlCl_3$.

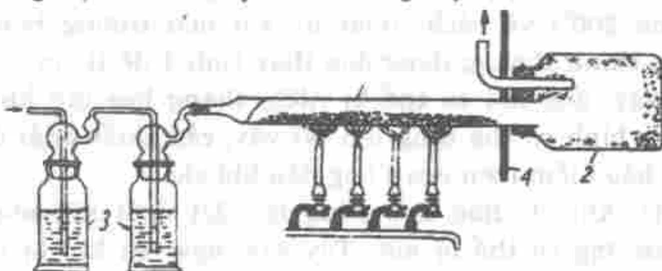
2. Có thể điều chế $AlCl_3$ với chất lượng gần như trên bằng nhôm và hydro clorua.



$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2$$

Bình phản ứng là một ống nung khó nóng chảy 1 *(h.39)* có đường kính 20–25*mm*. Một đầu ống hơi vuốt nhọn và nối với những bình rửa 3, còn đầu ống kia nối với bình thu 2.

Bình thu là một bình rộng cổ có lắp thêm ống đường kính 10*mm* để dẫn HCl thừa vào trong tủ hút. Trong ống 1 đựng từ 10 đến 40g hạt nhôm (hay vỏ chứa H_2SO_4 để làm khô khí.



Hình 39. Dụng cụ để điều chế nhôm clorua khan từ nhôm và hydro clorua:
1. Ống phản ứng; **2.** Bình thu; **3.** Bình rửa đựng H_2SO_4 đậm đặc;
4. Tấm aximăng (để cách nhiệt).

Sau khi đuổi hết không khí ra khỏi dụng cụ, nung nóng khắp ống 1 bằng lò điện hình ống, hoặc bằng đèn khí nhưng không được quá 60° để cho nhôm không bị nóng chảy. Khi nhiệt độ nung nóng dần dần tăng lên, nhôm clorua sẽ bắt đầu thăng hoa vào bình chứa. Phần ống ngoài lò điện càng ngắn càng tốt để tránh $AlCl_3$ đóng lại ở đấy, nếu không, ống phản ứng có thể bị tắc. Để cho nút bình thu không bị cháy, người ta đặt tấm amiăng dày 4 giữa lò và bình chứa.

Sau khi hầu hết nhôm đã phản ứng, người ta làm nguội ống nung trong dòng khí clorua, và khi ống đã nguội rồi thì mới đuổi hết HCl bằng không khí.

3. Một đôi khi cần thiết phải tinh chế $AlCl_3$ (*kỹ thuật*) khỏi $FeCl_3$. phương pháp đáng tin cậy là phương pháp nung nóng sản phẩm với nhôm kim loại trong ống hàn kín mở 200°, và sau đó cho thăng hoa sản phẩm. Khi đó $FeCl_3$ bị khử thành Fe:



$$FeCl_3 + Al = AlCl_3 + Fe$$

Cần phải thận trọng khi làm thí nghiệm vì ống hàn có thể bị vỡ. Nhược điểm nữa của phương pháp này là lâu.

$AlCl_3$ vừa điều chế bằng bất kỳ phương pháp nào, lập tức phải cho vào bình nóng, khô và đậy chặt nắp cao su. Tốt nhất là bảo quả $AlCl_3$ trong các ampun hàn kín.

B. Tinh thể ngậm nước

$AlCl_3.6H_2O$ TLPT 241,45

Tính chất

$AlCl_3.6H_2O$ là một loại bột tinh thể trắng rất háo nước, tan nhiều trong nước. Khi đun nóng, bị phân hủy; đồng thời mất nước và HCl.

Bảng 298 – *Độ tan $AlCl_3$ trong nước*

t^oC	$AlCl_3$ %
0	31,03
20	31,36
40	31,63
60	31,73
80	32,32

Bảng 299 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $AlCl_3$*

$AlCl_3$ %	d_4^{19}	$AlCl_3$ %	d_4^{19}
5	1,0433	25	1,2391
10	1,0888	30	1,3016
15	1,1374	31,21	1,3184
20	1,1887		

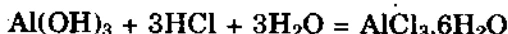
Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 3759–47, thành phẩm phải chứa ít nhất 90% $AlCl_3.6H_2O$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $AlCl_3.6H_2O$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,025	0,05
Sunfat (SO_4)	0,01	0,03
Muối amoni (NH_4)	0,002	0,005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001	0,002
Sắt (Fe)	0,002	0,005
Kim loại kềm và kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	0,2	0,5
Axit silic (SiO_2)	0,05	0,2

Điều chế



$$Al(OH)_3 + 3HCl + 3H_2O = AlCl_3.6H_2O$$

Đổ từ từ, đồng thời trộn đều 260*g* $Al(OH)_3$ khô vào dung dịch 750*ml* axit clohydric (t.l riêng 1,19) trong 200*ml* nước đựng trong bát sứ, đun nóng đến 70°. Dần dần tăng nhiệt độ đến 110–115°. Lúc này phản ứng xảy ra dữ dội và một phần lớn $Al(OH)_3$ hòa tan hết.

Tiếp tục đun nóng ở nhiệt độ này cho đến khi nào dung dịch trung hòa với congo đỏ. Đổ thêm vào dung dịch đó 400*ml* nước và để lắng, lọc, nước lọc đem đun cách thủy (hay cách dầu) để được loại bột nhão tinh thể. Để nguội, tinh thể đem lọc hút và rửa từ hai đến ba lần với một ít nước cất lạnh. Thu được gần 600*g* thành phẩm *t.k* và *t.k.p.t.*

NHÔM HYDROXYT

Aluminium hydroxydatum Alumina hydrata, Argilla pura	*Aluminium hydroxide*	*Aluminium hydroxid Tonerdehydrat*



$Al(OH)_3$ TLPT 78,004

Tính chất

$Al(OH)_3$ là một loại bột tinh thể trắng, t.l riêng 2,423, hầu như không tan trong nước (ở 20° dung dịch bão hòa chứa $1,5.10^{-4}$% $Al(OH)_3$.TT = $1,1.10^{-15}$ ở 18°. $Al(OH)_3$ mới kết tủa nếu để lâu trong nước sẽ mất khả năng tan trong kiềm và trong axit. Khi sấy khô $Al(OH)_3$ ở nhiệt độ trên 130°, cũng quan sát thấy sự biến đổi như vậy. Đôi khi $Al(OH)_3$ tách khỏi dung dịch KOH dưới dạng tinh thể nhỏ. $Al(OH)_3$ lưỡng tính và có thể đối xử như một axit yếu. $HAlO_2$ hằng số phân ly $K = 4,1.10^{-13}$ ở 25°.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

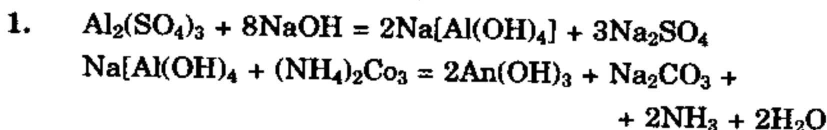
Theo ĐKKT BHC 2661–51, trọng lượng hao hụt khi nung, đối với thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải là 33%, đối với thành phẩm hạng *t.k* phải là 36,5%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Al(OH)_3$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Clorua (Cl)	0,005	0,01
Sunfat (SO_4)	0,02	0,05
Sắt (Fe)	0,002	0,005
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	0,2	1,0
Axit silic (SiO_2)	0,05	0,25

Điều chế

Có thể điều chế hạng thành phẩm từ nhôm sang sunfat kỹ thuật cũng như từ nhôm kim loại.



1. $Al_2(SO_4)_3 + 8NaOH = 2Na[Al(OH)_4] + 3Na_2SO_4$

$Na[Al(OH)_4 + (NH_4)_2Co_3 = 2An(OH)_3 + Na_2CO_3 +$

$+ 2NH_3 + 2H_2O$

Pha một dung dịch 100*g* $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ (*kỹ thuật*)trong 150*ml* nước cất, lọc, đun nóng đến 75–80° và rót từ từ vào dung dịch nóng, chứa 63*g* 70–80° trong vòng 20–30*ph* và lọc qua hai lớp giấy lọc cho đến khi nước lọc hoàn toàn trong suốt. Dùng 30–50*ml* nước cất nóng để rửa phần kết tủa trên giấy lọc.

Đun nóng một lần nữa nước lọc đến 80–85°. Trước đó đã pha vào lọc sẵn một dung dịch này đã được bão hòa bằng CO_2 (trong vòng một giờ). Đổ dung dịch này vào nước lọc đang đun nóng trên. Cố gắng để kết tủa hoàn toàn $Al(OH)_3$, nhưng cần tránh lấy thừa amoni cacbonat; muốn vậy, lúc đầu rót nhanh thành tia nhỏ dung dịch amoni cacbonat vào nước lọc, đồng thời khuấy đều và đến gần cuối thì rót từng ít một.

Sau đó đun nóng hỗn hợp thêm 20*ph* ở 80–85°, rồi để lắng trong thời gian một giờ, gạn dung dịch riêng ra, lọc hút kết tủa, dùng dung dịch gạn này để rửa kết tủa trong ba lần, và cuối cùng rửa từ tám đến mười lần bằng nước cất nóng để tách hoàn toàn ion SO_4^{2-} (thử với $BaCl_2$).

$Al(OH)_3$ tinh khiết vừa điều chế ra dưới dạng bột nhão này có

thể dùng điều chế để muối nhôm khác. Nếu cần điều chế $Al(OH)_3$ khô thì sấy khô bột nhão ở nhiệt độ không quá 110°.

Thu được khoảng 18*g* (gần 90%).

2. 

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2$$



$$Na[Al(OH)_4] + HNO_3 = Al(OH)_3 + NaNO_3 + H_2O$$

Pha vào cốc sứ dung tích 2*l*, một dung dịch 65*g* NaOH (*t.k*) trong 500*ml* nước, cho thêm vào đó từ từ, từng ít một, 50*g* vỏ bào nhôm. Chất lỏng nóng lên và sôi dữ dội do giải phóng ra hydro. Cần làm trong tủ hút, tránh lửa. Mang kính bảo hiểm để tránh những giọt kiềm bắn ra.

Sau khi phản ứng kết thúc, đem lọc chất lỏng, nước lọc hòa loãng ra thành 2*l*, khuấy đều, đồng thời đổ vào đó từ từ HNO_3. t.l riêng 1,185 để rung hòa phản ứng (thử với metyl đỏ). Lượng HNO_3 cần vào khoảng 275*ml*. Lọc hút và rửa $Al(OH)_3$ vừa được kết tủa như đã chỉ dẫn ở phương pháp 1.

3. Để điều chế dung dịch keo $Al(OH)_3$, người ta đổ vào ống đo dung tích 100–25*ml* từ 3–5*ml* thủy ngân tinh khiết nhất, cho vào đó dây nhôm tinh khiết (hay tốt nhất là những cụm dây bằng nhôm đường kính 0,1*mm*) và dùng đũa thủy tinh để ấn chúng sát tận đáy ống đo. Đổ nước vừa mới cất vào, đậy nút lại và để yên 12–24 giờ. Trong thời gian đó, những bông $Al(OH)_3$ xuất hiện dưới đáy, còn ở phía trên là một lớp xon trong suốt.

Khi làm thí nghiệm lần đầu, lớp xon có thể không tạo thành, mà chỉ xuất hiện nhiều bông $Al(OH)_3$, kéo theo chúng tất cả chất bẩn. Trong trường hợp này, người ta khéo léo gạn đổ đi chất lỏng chứa kết tủa và rửa bề mặt thủy ngân bằng nước cất. Sau đó đổ lớp nước mới vào để yên trong một ngày.

Có thể lọc lớp xon vừa điều chế, nhưng lợi nhất là cho vào máy ly tâm và gạn lấy nước lọc trong suốt, hay dùng pipet hút lớp nước đó. Nồng độ xon 0,82,4*g/l*. Kích thước mỗi phân tử từ 20–340*wm*. Xon rất nhạy đối với các chất điện ly; chỉ có thể bảo vệ được nó trong bình thật kín làm bằng loại thủy tinh rất bền về phương diện hóa học.

NHÔM NITRAT

Aluminium nitricum *Aluminium nitrate* *Aluminium nitrat*

$Al(NO_3)_3.9H_2O$ TLPT 375,15

Tính chất

$Al(NO_3)_3.9H_2O$ là những tinh thể tà phương hay đơn tà, dễ tan trong nước và rượu. Trong không khí ẩm tinh thể chảy rữa. Ở 70° $Al(NO_3)_3.9H_2O$ nóng chảy và chuyển thành $Al(NO_3)_2.6H_2O$, ở 140°, tạo thành muối bazơ 4 $Al_2O_3.3N_2O_5.14H_2O$ và ở 200° tạo thành Al_2O_3.

Bảng 300 – *Độ tan $Al(NO_3)_3$ trong nước*

t°C	$Al(NO_3)_3$ %	t°C	$Al(NO_3)_3$ %
0	37,8	40	46,3
10	40,2	50	49,1
20	43,0	60	50,9
30	44,9	70	54,6

Bảng 301 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $Al(NO_3)_3$*

$Al(NO_3)_3$ %	d_2^4	$Al(NO_3)_3$ %	d_2^4
1	1,0065	18	1,1549
2	1,0144	20	1,1745
4	1,0305	22	1,1946
6	1,0469	24	1,2153
8	1,0638	26	1,2365
10	1,0811	28	1,2582
12	1,0989	30	1,2805
14	1,1171	32	1,3036
16	1,1357		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 3757–47, Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Al(NO_3)_3.9H_2O$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước đã axit hóa	0,01	0,02
Clorua (Cl)	0,002	0,005
Sunfat (SO_4)	0,01	0,03
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,001
Sắt (Fe)	0,002	0,005
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	0,2	0,5

Điều chế



1. $$Al(OH)_3 + 3HNO_3 = Al(NO_3)_3 + 3H_2O$$

Để điều chế thành phẩm *t.k.p.t* trong bát sứ đựng 875*g* bột nhão ướt $Al(NO_3)_3$, người ta thêm từ từ 370*ml* HNO_3 (t.l riêng 1,34) mỗi lần từng ít một và khuấy đều bằng đũa thủy tinh.

Đun cách thủy dung dịch vẩn đục vừa tạo thành cho đến khi có trọng lượng riêng 1,52 (ở 50°). Để nguội, dung dịch kết tinh hoàn toàn. Cho thêm vào 500*ml* nước, khuấy cho tan hết tinh thể rồi lọc. Lại đun cách thủy dung dịch cho đến t.l riêng 1,52 (ở 50°), rồi để nguội. Khi làm nguội từ từ, các tinh thể lớn được tạo thành, cho vào phễu lọc hút (không có giấy lọc) để tách riêng tinh thể ra và rửa hai lần với một ít nước (10–15*ml*). Nước cái cho kết tinh lại như cách đã mô tả ở trên.

Tinh thể thu được cho vào bình hút ẩm (chất hút ẩm là NaOH rắn) trong một ngày đêm, sau đó cho vào bình có nút nhám.

Thu được gần 450*g*.

2. Có thể điều chế $Al(NO_3)_3.9H_2O$ như sau: trộn hai dung dịch nóng gồm 130*g* $Al_2(SO_4)_3$ trong 600*ml* nước và 140*g* $Ba(NO_3)_2$ trong 600*ml* nước. Lọc để tách kết tủa $BaSO_4$ còn nước lọc thì xử lý theo phương pháp 1.

NHÔM OXYT

Aluminium oxydatum	*Alumina Aluminium oxide*	*Aluminium oxyd Tonerde*

Al_2O_3 TLPT 101,96

Tính chất

Al_2O_3 là một thứ bột trắng, t.l riêng 3,5–4,1 rất háo nước. Không khí ẩm cho qua ống chứa Al_2O_3 trong axit phụ thuộc vào nhiệt độ khi điều chế ra thành phẩm: bị nung mạnh, nó hầu như không tan trong axit vô cơ và chỉ có thể chuyển được thành dung dịch bằng cách nghiền nhỏ nó, và nấu nóng chảy với KOH hay với $KHSO_4$. T chảy 2050°, T sôi 2980°.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BHC 2063–50, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 98,5% Al_2O_3 hạng *t.k* ít nhất 96%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm Al_2O_3 như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Hao hụt trọng lượng khi nung	1	2
Axit silic (SiO_2)	0,1	0,25
Sắt (Fe)	0,005	0,15
Muối kim loại kiềm (qui ra Na_2O)	0,1	0,2
Sunfat (SO_4)	0,2	0,5
Clorua (Cl)	0,05	0,1

Điều chế


1. $2NH_4Al(SO_4)_2 = Al_2O_3 + 2NH_3 + 4SO_3 + H_2O$

Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t,* người ta làm khan phèn nhôm amoni (*t.k.p.t*) bằng cách đun nóng trong bát sứ ở 100–200° cho đến khi được một khối xốp. Nghiền nhỏ, xong cho vào chén sứ và nung lúc đầu ở 800°, sau tăng nhiệt độ lên 1250–1300° và giữ nguyên trong 4 giờ, càng tốt hơn nếu nung trong lò ống. Hiệu suất 10% tính theo trọng lượng phèn đã dùng.

Nếu nung ở nhiệt độ 1000°, thì thành phẩm không đáp ứng hạng *t.k.p.t* bởi vì nó sẽ còn chứa 2,0–2,5% SO_4^{2-}.

2. Cũng có thể điều chế Al_2O_3 bằng cách nung Al_2O_3 ở 850–900° trong ba giờ.

3. Khi nung $Al(NO_3)_3.9H_2O$ trong khí quyển hơi nước ở 825° thì thu được dạng y–Al_2O_3 có độ phân tán cao (hệ lục phương), ở 1000° dạng này chuyển thành –Al_2O_3 (hệ lập phương).

NHÔM SUNFAT

Aluminium sulfuricum *Aluminium sulfate* *Aluminium sulfat*

$Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ TLPT 666,45

Tính chất

Khi tinh khiết $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ tạo thành những vảy hay tinh thể hình kim trắng sáu góc, t.l riêng 1,62. dễ tan trong nước, rất khó tan trong rượu. Khi nung nóng, muối này phồng to và biến thành khối xốp. Ở nhiệt độ nung đỏ nó bị phân tích để tạo thành SO_3 và Al_2O_3.

Bảng 302 – *Độ tan $Al_2(SO_4)_3$ trong nước*

t°C	$Al_2(SO_4)_3$ %	t°C	$Al_2(SO_4)_3$ %
0	23,8	50	34,3
10	25,1	60	37,1
20	26,6	80	42,2
30	28,8	100	47,1
40	31,4		

Bảng 303 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $Al_2(SO_4)_3$*

$Al_2(SO_4)_3$ %	d_4^{19}	$Al_2(SO_4)_3$ %	d_4^{19}	$Al_2(SO_4)_3$ %	d_4^{19}
1	1,009	10	1,105	20	1,226
2	1,019	12	1,129	22	1,252
4	1,040	14	1,152	24	1,278
6	1,061	16	1,176	26	1,306
8	1,083	18	1,201		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 3758–47, Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,02	0,05
Clorua (Cl)	0,002	0,01
Muối amoni (NH_4)	0,005	0,02
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001	0,002
Sắt (Fe)	0,003	0,01
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	0,25	0,5

Điều chế



1. $2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 + 12H_2O = Al_2(SO_4)_3.18H_2O$

Cho từ 100*g* $Al(OH)_3$ khô vào dung dịch 189*g* H_2SO_4 (t.l riêng 1,84) trong 140*ml* nước. Phản ứng tỏa nhiệt mạnh. Sau khi phản ứng kết thúc và để nguội, chất $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ được tạo thành dưới dạng một khối trắng xốp. Thu được gần 425*g*.

2. Để điều chế thành phẩm dưới dạng tinh thể bền, pha một dung dịch đun sôi gồm 36*ml* H_2SO_4 (t.l riêng 1,84) trong 340*ml* nước, cho vào đó $Al(OH)_3$ cho đến khi nó tiêu thụ hết H_2SO_4.

(Thử: khi đổ 0,5*ml* dung dịch $Na_2S_2O_3$ 1*N* vào 3*ml* dung dịch, trong thời gian 2*ph* chất lỏng vẫn trong suốt). Sau đó đem lọc dung dịch nước lọc cho bốc hơi đến t.l riêng 1,38 và làm lạnh. Lọc hút những tinh thể vừa tách ra.

NHÔM SUNFUA

Aluminium sulfuratum	*Aluminium Sulfide*	*Aluminium sulfide*

Al_2S_3 TLPT 150,16

Tính chất

Al_2S_3 là một khối đặc màu xám vàng, t.l riêng 2,37, có mùi khí hydro sunfua. Khi cho thăng hoa để tinh chế Al_2S_3, người ta được những tinh thể hình kim trắng có T chảy 1100°. Dưới tác dụng của nước nóng, phản ứng xảy ra mạnh, giải phóng H_2S vì trong nước, Al_2S_3 thực thế hoàn toàn bị thành $Al(OH)_3$ và H_2S.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BHC 3189–53, thành phẩm hạng *t.k* phải chứa ít nhất 60% Al_2S_3.

Điều chế

1. *Khi làm thí nghiệm mang kính và găng tay.*

Trộn một hỗn hợp gồm một phần bột nhôm và hai phần "lưu huỳnh hoa", tính theo trọng lượng và cho vào chén có dung dịch lớn, dùng dây bằng magiê làm ngòi châm. Khi phản ứng bắt đầu xảy ra mạnh (kèm theo giải phóng nhiều nhiệt), thì đậy nắp chén lại và để nguyên trong thời gian mấy phút. Đổ khối đang nóng chay lên một tấm sắt. Để nguội, đập nhỏ thanh cục và cho vào bình thật kín. Thành phẩm có chứa tạp chất Al và S, nhưng có gì đáng ngại.

2. Đốt nóng các vỏ bào nhôm *(trong tủ hút)* dòng khí H_2S tinh khiết, thoạt đầu đốt 5 giờ ở 600–630°, sau đó 12 giờ ở 1000°, rồi làm nguội trong khí quyển H_2S. Thành phẩm chứa 90–97%, phần còn lại là Al và Al_2O_3.

NIKEN AMONI SUNFAT

Niccolum sulfuricum ammoniatum — *Nickel ammonium sulfate* — *Nickel ammonium sulfat*

$NiSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ TLPT 395,00

Tính chất

$NiSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ là những tinh thể lục chàm, thuộc hệ đơn tà, có t.l riêng 1,91 đồng hình với các hợp chất tương ứng của Co và Mg. Hầu như không tan trong dung dịch $(NH_4)_2SO_4$ bão hòa và lạnh. Khi đun nóng mất nước kết tinh mà không trải qua nóng chảy.

Bảng 304 – *Độ tan $NiSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ trong nước*

t°C	% muối khan	t°C	% muối khan	t°C	% muối khan
3,5	1,8	30	7,2	59	14,3
10	3,1	40	10,3	68	15,8
16	5,5	50	12,6	85	22,2
20	5,6				

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4464–48, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 98,0% $NiSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ còn thành phẩm *t.k* ít nhất 96%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $NiSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,002	0,005
Sắt (Fe)	0,0005	0,002
Kẽm (Zn)	0,005	0,02
Coban (Co)	0,05	0,1
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Cu)	0,002	0,005
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	0,05	0,1

Bị chú: Thành phẩm chứa không quá 0,002% Co gọi là "không có Coban".

Điều chế

1. Thành phẩm *t.k.p.t "Không có Co"* điều chế như sau:

Lắc mạnh hỗn hợp 100–125*g* $(NH_4)_2CO_3$ 60*g* Na_2HPO_4 và 10*g* NH_4Cl $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ (*t.k*) và đun nóng hỗn hợp từ từ cho đến sôi. Khi đó, kết tủa tạo thành ban đầu hầu như hoàn toàn hòa tan; trong trường hợp ngược lại, thì thêm từng giọt NH_4OH cho đến không dung dịch hoàn toàn trong suốt. Đun sôi 15–20*ph*. Khi đó tạp chất CO^{2+} tách ra dưới dạng $CoNH_4PO_4$, còn Ni^{2+} ở lại trong dung dịch. Cái khó là ở chỗ, khi đun sôi chưa đủ lâu, thì CO^{2+} không kết tủa hoàn toàn, còn nếu đun sôi quá lâu thì cả Ni^{2+} cũng tách ra một phần.

Sau khi đun sôi, để yên dung dịch một giờ và lọc, thêm vào nước lọc khoảng 100*ml* H_2SO_4 50% và cô cạn đến thể tích 100–150*ml*. Ngay ở trong dung dịch nóng cũng đã tách ra một phần $NiSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$, còn khi làm lạnh thì tách ra hoàn toàn (nếu loại Co^{2+} không hết thì nước cái có màu hồng).

Đổ nước cái đi, và rửa tinh thể vài lần trên giấy lọc với nước. Kết tinh lại tinh thể đang còn ướt với lượng nước sôi nhỏ nhất. Tinh thể bắt đầu tách ra, sau khi thêm 100*ml* dung dịch $(NH_4)_2SO_4$ bão hòa được axit hóa với 10*ml* H_2SO_4 loãng. Sau khi làm lạnh, lọc dung dịch, rửa tinh thể nhiều lần với nước lạnh và cuối cùng với rượu.

Thu được 48–50*g* (gần 80%).

2. Nếu tạp chất Co không có hại, thì thành phẩm có thể điều chế bằng phương pháp đơn giản nhiều; đổ lẫn các dung dịch bão hòa nóng đã lọc và được axit hóa bằng H_2SO_4; trong hỗn hợp có 280*g* $NiSO_4.7H_2O$ và 150*g* $(NH_4)_2SO_4$. khi đó, ngay lập tức, bắt đầu tách ra một tinh thể muối kép. Sau khi làm lạnh, lọc hút thành phẩm rồi rửa với nước lạnh và rượu.

Hiệu suất gần với lý thuyết.

NIKEN CACBONAT BAZƠ

Niccolum carbonicum basicum — *Nickel carbonate basic* — *Nickel carbonat basisch*


$NiCO_3xNi(OH)_2$

Tính chất

Theo TCQG 4466–48, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 44% Ni, còn thành phẩm *t.k* ít nhất 40%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $NiCO_3xNi(OH)_2$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,01	0,02
Clorua (Cl)	0,005	0,01
Sunfat (SO_4)	0,01	0,05
Sắt (Fe)	0,001	0,002
Coban (Co)	0,005	0,03
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Cu)	0,005	0,01
Kẽm (Zn)	0,05	0,05
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	0,4	0,7

Bị chú: Thành phẩm chứa dưới 0,002% Co thuộc loại "không có coban".

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* không có coban, người ta thêm vào dung dịch sôi chứa 100*g* Na_2CO_3 (*t.k.p.t*) trong 400*ml* nước, một dung dịch đun nóng đến sôi chứa 100*g* $NiCl_2$ (*t.k.p.t* không có coban). Dung dịch phải có phản ứng axit. Lọc hút kết tủa $NiCO_3$, rửa với nước nóng cho đến khi loại hết Cl^- và sấy khô ở nhiệt độ không quá 40°. Lại rửa sản phẩm khô với nước nóng, khi đó những dấu vết cuối cùng của Cl^- bị loại hết. Sấy khô thành phẩm ở 26–30°. Thu được 90*g*.

NIKEN CLORUA

Niccolum chloratum *Nickel chloride* *Nickel chlorur Nickel chlorid*

$NiCl_2$ TLPT 129,60

$NiCl_2.6H_2O$ TLPT 237,70

Tính chất

$NiCl_2$ là chất bột vàng hay là tinh thể hình phiến nâu vàng óng ánh, t.l riêng 3,55. khi đun nóng trong chân không sẽ thăng hoa mà không bị chảy rữa, và hóa lục do tạo thành tinh thể ngậm nước. Tan trong nước, rượu và glycol.

Tinh thể ngậm nước $NiCl_2.6H_2O$ là những tinh thể đơn tà có màu lục, lên hoa ở ngoài không khí khô, chảy rữa ngoài không khí ẩm. Tan trong nước và rượu.

Bảng 305 – *Độ tan $NiCl_2$ trong nước*

t°C	$NiCl_2$ %	t°C	$NiCl_2$ %	t°C	$NiCl_2$ %
0	35,3	30	40,5	60	44,8
10	37,5	40	41,9	78	46,5
20	39,0	50	50	96	46,8

Bảng 306 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $NiCl_2$*

$NiCl_2$ %	d_4^{18}	$NiCl_2$ %	d_4^{18}	$NiCl_2$ %	d_4^{18}
1	1,008	8	1,079	16	1,167
2	1,018	10	1,100	18	1,192
4	1,038	12	1,122	20	1,216
6	1,058	14	1,144		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4038–48, thành phẩm *t.k.p.t* và *t.k* phải chứa ít nhất 96% $NiCl_2.6H_2O$.

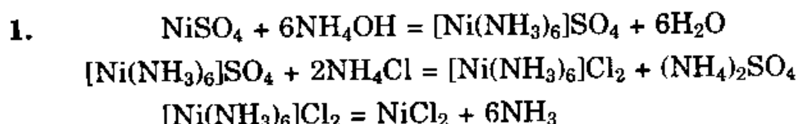
Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $NiCl_2.6H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Sunfat (SO_4)	0,01	0,03
Sắt (Fe)	0,0005	0,001
Kẽm (Zn)	0,01	0,05
Coban (Co)	0,05	0,02
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Cu)	0,002	0,005
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	0,2	0,5
Nitrat (NO_3)	0,008	0,1

Bị chú: Thành phẩm chứa dưới 0,002% Co gọi là "*không có coban*".

Điều chế

1.



$$NiSO_4 + 6NH_4OH = [Ni(NH_3)_6]SO_4 + 6H_2O$$

$$[Ni(NH_3)_6]SO_4 + 2NH_4Cl = [Ni(NH_3)_6]Cl_2 + (NH_4)_2SO_4$$

$$[Ni(NH_3)_6]Cl_2 = NiCl_2 + 6NH_3$$

Để điều chế các thành phẩm khan và ngậm nước hạng *t.k.p.t* không có coban (dùng làm nguyên liệu ban đầu để điều chế các muối niken khác), người ta đã tìm ra được phương pháp sau:

Thêm 100*g* $NiSO_4.7H_2O$ (*kỹ thuật*) vào 200*ml* NH_4OH (t.l riêng 0,91). Lắc hỗn hợp và để yên một đêm để oxy hóa Fe^{2+}.

Lọc dung dịch, khi đó, trên bề mặt giấy lọc không được tạo thành giấy nâu (nếu có thì phải để yên dung dịch thêm một ngày đêm nữa) và thêm 50*g* NH_4Cl (*t.k*), khi đó $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ tách ra. Lọc hút tinh thể muối, rửa bằng dung dịch 20*g* NH_4Cl (*t.k.p.t*) trong 100*ml* NH_4OH (t.l riêng 0,91), sấy khô và nung trong bát niken ở 450° trong tủ hút, thường xuyên trộn đều. Lượng $NiCl_2$ khan hạng *t.k.p.t* không có coban thu được là 35*g*.

Muốn điều chế tinh thể ngậm nước $NiCl_2.6H_2O$ người ta hòa tan $NiCl_2$ khan vừa điều chế trong 90*ml* nước và lọc. Axit hóa nước lọc với 2*ml* axit clohydric 10% (*t.k.p.t*). Đun nóng đến sôi và thêm từng giọt 1–2*ml* dung dịch $BaCl_2$ 3% để kết tủa SO_4^{2-}. Lọc và cô nước lọc ở 75–80° cho đến khi tạo thành lớp váng. Khi làm lạnh thì khoảng 30*g* muối tách ra, lọc hút và cho muối vào lọ có nút nhám. Cô nước cái, còn có thể thu thêm gần 20*g* thành phẩm nữa. Thu được tất cả là 50–53*g* $NiCl_2.6H_2O$ (92%).

2. Cũng có thể điều chế $NiCl_2$ khan bằng cách đốt nóng $NiCl_2.6H_2O$ 6 giờ ở 175°, 6 giờ ở 250° và 8 giờ ở 500°. Sản phẩm thu được bị thủy phân một phần, nhưng được khử nước khá tốt (hàm lượng $H_2O < 0,2\%$).

3. Phương pháp đơn giản điều chế thành phẩm "*không chứa coban*" là kết tủa niken clorua từ dung dịch nước axeton bằng hydroclorua.

NIKEN NITRAT

Niccolum nitricum *Nickel nitrate* *Nickel nitrat*

$Ni(NO_3)_2.6H_2O$ TLPT 290,80

Tính chất

$Ni(NO_3)_2.6H_2O$ là những tinh thể màu lục ngọc bính, thuộc hệ đơn tà, có t.l riêng 2,05, dễ tan trong không khí khô và chảy rữa ngoài không khí ẩm. Nóng chảy trong nước kết tinh ở 75°, khi tiếp tục đun nóng, mất ba phân tử nước và sau đó mất HNO_3. khi nung đỏ thì phân hủy, còn lại Ni_2O_3. tan trong nước và rượu.

Bảng 307 – *Độ tan $Ni(NO_3)_2$ trong nước*

t°C	$Ni(NO_3)_2$ %	t°C	$Ni(NO_3)_2$ %
0	44,3	55	61,1
20	49,1	70	63,9
40	54,8	95	77,2

Bảng 308 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $Ni(NO_3)_2$*

$Ni(NO_3)_2$ %	d_4^{18}	$Ni(NO_3)_2$ %	d_4^{18}	$Ni(NO_3)_2$ %	d_4^{18}
1	1,007	10	1,088	20	1,191
2	1,016	12	1,108	25	1,249
4	1,033	14	1,128	30	1,311
6	1,051	16	1,148	35	1,379
8	1,069	18	1,170		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4055–48, thành phẩm hạng *t.k.p.t* hay *t.k* phải chứa ít nhất 98% $Ni(NO_3)_2.6H_2O$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,002	0,01
Sunfat (SO_4)	0,01	0,03
Sắt (Fe)	0,0005	0,001
Kẽm (Zn)	0,01	0,05
Coban (Co)	0,1	0,3
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Cu)	0,002	0,01
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	0,2	0,5

Bị chú: Thành phẩm chứa dưới 0,002% Co gọi là "*không có coban*"

Điều chế

1. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k* người ta lắc mạnh 46*g* $NiCO_3$ (*t.k*) với 140*ml* nước và từ từ thêm vào hỗn hợp thu được 84*ml* HNO_3 (*t.k*, t.l riêng 1,4). Đem cô dung dịch đến còn thể tích 140*ml*, để nguội, lọc hút tinh thể tách ra và cho vào lọ đậy kín.

Thu được 35–38*g*.

Khi làm bay hơi các dung dịch cái còn cho một lượng tinh thể đáng kể.

2. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* "không có Co", người ta đi từ $NiCl_2$ (không có coban, xem điều chế). Cho vào cốc 57,5*g* $NiCl_2$ khan, 50*ml* nước và 90*ml* HNO_3 (*t.k.p.t*, t.l riêng 1,4). Cô hỗn hợp trong *(trong tủ hút)*, trên nồi cách thủy đến trạng thái bột nhão và tiếp tục nung trên bếp cách cát, trong chén niken hay bát sứ ở 500°.

Kiểm tra ion Cl^- trong NiO thu được (gần 33*g*), nếu có Cl^- thì người ta rửa với nước nóng. Thêm 58*ml* HNO_3 (*t.k.p.t*, t.l riêng 1,4) đun nóng để hòa tan hết và lọc cô nước lọc tạo thành váng và để nguội. Lọc hút tinh thể và chuyển vào lọ có nút nhám.

Thu được 100–120*g*.

3. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* không có Co thì thêm Niken hydroxyt vào dung dịch đun nóng đến 70–80° chứa 400*g* $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ (*t.k*) trong 800*ml* nước và khuấy trong 2 *giờ*. Tất cả Co kết tủa dưới dạng $Co(OH)_2$. lọc dung dịch, rửa kết tủa, cô nước lọc và nước rửa, kết tinh như bình thường.

Điều chế niken hydroxyt bằng cách thêm từ từ (từ hai đến ba lần) 105*ml* dung dịch NaClO (chứa 60*g* NaOH và 70*g* clo hoạt động trong 1*l*) vào dung dịch 12*g* $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ trong 55*ml* nước. Lọc kết tủa và rửa với nước nóng để loại hết Cl^-.$Ni(OH)_2$ có thể bảo quản trong nhiều nhất hai ngày đêm.

NIKEN (III) OXYT

Niccolum oxydatum *Nickel sesquioxide* *Nickel oxyd*

Ni_2O_3 TLPT 165,38

Tính chất

Ni_2O_3 là những cục nhỏ đen ánh, dễ nghiền thành bột. Tan trong H_2SO_4 và HNO_3 cho thoát ra O_2 và trong axit clohydric, cho thoát ra Cl_2.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4331–48, thành phẩm *t.k* phải chứa ít nhất 60,0% Ni.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong Ni_2O_3 hạng *t.k* là (%):

Chất không tan trong axit clohydric	0,2
Lưu huỳnh tổng cộng (qui ra SO_4)	0,05
Sắt (Fe)	0,003
Coban (Co)	0,2
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	0,3
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Cu)	0,01
Clorua (Cl)	0,01
Nitrat (NO_3)	0,05

Điều chế



$$2NiCl_2 + NaClO + 4NaOH = Ni_2O_3 + 5NaCl + 2H_2O$$

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k* người ta thêm 200*ml* dung dịch NaOH* 30% vào dung dịch 330*g* $NiCl_2.6H_2O$ đã lọc (*t.k.p.t không có coban*) rồi vừa khuấy vừa từ từ đổ thêm 500–600*ml* dung dịch NaClO (điều chế theo phương pháp 1). Để yên hỗn hợp một đêm, lọc hút kết tủa và rửa với nước nóng (2–2,5*l*) cho đến khi loại hết Cl^-. Sấy khô kết tủa ở 100°, sau đó rửa với nước nóng (4–5*l*) và cuối cùng sấy ở 130°.

Thu được 100*g* (90%).

NIKEN SUNFAT

Nicolum sulfuricum *Nickel sulfate* *Nickel sulfat*

$NiSO_4.7H_2O$ TLPT 280,87

Tính chất

$NiSO_4$ khan, điều chế bằng cách nung nhẹ $NiSO_4.7H_2O$ là khối vàng sáng, hóa lục ngoài không khí do hút nước. Tan trong nước, không tan trong rượu và ete.

Tùy thuộc vào điều kiện mà từ dung dịch nước tách ra các hydrat khác nhau sau đây:

$NiSO_4.7H_2O$: kết tinh giữa 15 và 20° – là những tinh thể hình thoi màu ngọc bích sẫm, có t.l riêng 1,98.

$NiSO_4.6H_2O$: kết tinh giữa 30 và 40°, dưới dạng những tinh thể hệ hình vuông.

$NiSO_4.4H_2O$: kết tinh giữa 50 và 70° dưới dạng những tinh thể đơn tà, ở nhiệt độ thường, dễ dàng biến thành không trong suốt.

Bảng 309 – *Độ tan $NiSO_4$ trong nước*

t°C	$NiSO_4$ %	t°C	$NiSO_4$ %	t°C	$NiSO_4$ %
0	21,4	32,3	30,4	60	35,4
15	25,5	44,7	32,4	70	37,3
30	29,8	50	33,4	80	38,7
31,5	30,2	53,3	34,5	99	43,4

Bảng 310 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $NiSO_4$*

$NiSO_4$ %	d_4^{18}	$NiSO_4$ %	d_4^{18}	$NiSO_4$ %	d_4^{18}
1	1,0091	8	1,0852	16	1,1825
2	1,0198	10	1,1085	18	1,2090
4	1,0415	12	1,1325		
6	1,0630	14	1,1575		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4465–48, thành phẩm *t.k.p.t* và *t.k* phải chứa từ 20,3 đến 22,4% Ni (con số thứ nhất ứng với hydrat bảy nước, còn con số thứ hai ứng với hydrat sáu nước).

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $NiSO_4.7H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,02
Clorua (Cl)	0,002	0,01
Sắt (Fe)	0,0005	0,005
Coban (Co)	0,02	0,2
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Cu)	0,002	0,01
Kẽm (Zn)	0,01	0,02
Kim loại kiềm, magiê và canxi (dưới dạng sunfat)	0,1	0,5

Bị chú: thành phẩm chứa dưới 0,002% Co gọi là "*không có coban*".

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* không có coban, người ta dùng $NiCl_2$ khan, (*t.k.p.t, không có coban*) làm sản phẩm ban đầu.

Thêm 18*ml* H_2So_4 (*t.k.p.t,* t.l riêng 1,84) vào dung dịch 35*g* $NiCl_2$ trong 80*ml* nước để trong tủ hút. Phản ứng phát nhiệt mạnh và cho thoát ra lượng lớn hydro clorua. Làm bay hơi dung dịch đến khô, bã đem nung trên bếp cách cát, sau đó thêm 150–200*ml* nước, đun sôi cho đến tan hoàn toàn và lọc. Cô nước lọc ở 70–75° cho đến xuất hiện váng tinh thể và để yên cho kết tinh.

Thu được (khi sử dụng cả nước cái) 80*g* (80%).

Thành phẩm *t.k.p.t* không có Co có thể điều chế theo phương pháp điều chế thành phẩm $Ni(NO_3).6H_2O$ *t.k.p.t* không có Co bằng cách dùng $Ni(OH)_2$ và tuân theo các nồng độ và điều kiện như vậy.

NITƠ

Nitrogenium — *Nitrogen stickstoff*

N_2

TLPT 14,008

TLPT 28,061

Tính chất

N_2 là chất khí không màu, không mùi vị, ít tan trong nước (một thể tích nước ở 20° và 760*mmHg* hòa tan được 0,0154 thể tích N_2), dễ tan trong rượu hơn. T chảy –210,52°, T sôi –195,67°. 1*l* nitơ cân nặng 1,25056*g* (ở điều kiện tiêu chuẩn).

Ở nhiệt độ thường, nitơ không có tác dụng hóa học, ở nhiệt độ cao hơn 560°, nó bị magiê, canxi, lithi và một số kim loại khác hấp thụ.

Điều chế

1. Nitơ có lẫn hỗn hợp các khí trơ vẫn có thể sử dụng trong nhiều việc. Người ta có thể điều chế nó bằng cách tách oxy và khí cacbonic ra khỏi không khí.

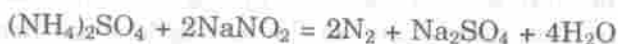
Trong một ống chịu nhiệt, có chứa những hạt đồng oxyt, người ta dùng hydro để đuổi hết không khí ra khỏi ống (thử lại để kiểm tra còn không khí trong ống), cho luồng khí hydro đi qua oxyt được nung nóng lên đến 200–250°, để khử oxyt thành đồng kim loại. Sau đó cho luồng không khí đi qua lớp đồng vừa điều chế, nung ống lên đến nhiệt độ đỏ rực. Chất khí thoát ra khỏi ống, gần như không còn oxy, cho qua một dung dịch 50% KOH để hấp thụ hết CO_2, và sau đó sấy khô, người ta cho chất khí đi qua cột đựng $CaCl_2$ khan và cuối cùng cho qua axit sunfuric đậm đặc.

Để được nitơ tinh khiết hơn, một lần nữa nên cho chất khí đi qua ống đựng đồng nung nóng. Phương pháp này còn được áp dụng để tách lượng oxy còn dư trong nitơ kỵ thuật 95–99%.

2. Để nitơ hoàn toàn không còn lẫn oxy, người ta điều chế nó từ không khí với hydro lấy dư đi qua ống bằng sắt, chứa amiăng có mạ platin gói trong tấm lưới đồng.

Nhờ có platin (chất xúc tác) tất cả oxy tác dụng với hydro tạo thành nước. Để tách hydro thừa, người ta cho hỗn hợp đi qua ống sắt đựng đồng oxyt nung đỏ. Như vậy nitơ chỉ còn chứa khí trơ và hơi nước. Để tách hết hơi nước ra, người ta cho hỗn hợp đi qua những cột có đựng chất hút ẩm.

3. Nitơ tinh khiết không chứa khí trơ, có thể điều chế theo phản ứng.



$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaNO_2 = 2N_2 + Na_2SO_4 + 4H_2O$$

Người ta rót một dung dịch bão hòa 50*g* $(NH_4)_2SO_4$ vào trong một bình cầu đáy tròn, đậy nút lại. Xuyên qua nút, người ta đặt một phễu giọt đựng dung dịch $NaNO_2$ bão hòa và một ống dẫn khí. Đun cách thủy bình cầu. Sau đó mở khóa phễu để nhỏ từng giọt dung dịch $NaNO_2$ vào bình. Có thể điều chỉnh tốc độ khí thoát ra bằng cách thay đổi tốc độ nhỏ giọt trong phễu.

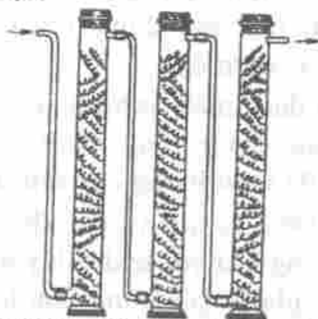
Thu khí vào bình chứa khí sau khi đã đuổi hết không khí trong bình.

Để tinh chế nitơ sạch oxy và nitơ oxyt, người ta cho đồng nung đỏ như đã mô tả trong phương pháp 1.

Có thể tách hơi nước và nitơ oxyt khỏi nitơ bằng cách làm lạnh thật mạnh, nhúng bình thủy tinh chứa khí vào trong không khí loãng.

4. Phương pháp sau đây là phương pháp rất tốt để tinh chế nitơ kỹ thuật (trong các bình) để loại hết oxy. Người ta cho khí đi qua một dung dịch amoni clorua bão hòa trong nước amoniac (t.l riêng 0,95) và có chứa đồng kim loại.

Muốn vậy, trong ba cột thủy tinh đặt nối tiếp nhau, mỗi cột có chiều cao 1*m* và đường kính 8*cm* và đều chứa chất đồng xoắn (*h.40*), người ta đổ dung dịch trên vào đầy ống. Khi oxy dần dần bị hấp thụ thì dung dịch biến thành màu chàm do sự oxy hóa đồng thành Cu^{2+}.



Hình 40. Cột để tách oxy khi tinh chế nitơ.

Thường thường dung dịch trong cột cuối cùng hầu như không màu vì oxy đã bị giữ lại ở hai cột ban đầu. Khi để yên, màu chàm của dung dịch tự động biến mất rất nhanh do đồng kim loại khử Cu^{2+} thành Cu^{+}. Trong trường hợp hằng ngày phải tinh

chế đến mấy chục lít N_2, thì cứ mỗi tháng một lần phải thay chất đựng trong cột.

Khi chất khí vừa tách ra khỏi cột cuối cùng, thỉnh thoảng phải cho qua bình Tisenkô chứa axit sunfuric loãng (để hấp thụ khí amoniac cuốn theo) và qua cột chứa KOH rắn (để làm khô).

Có thể hấp thụ những vết oxy cuối cùng bằng $Mn(OH)_2$ vừa điều chế dưới dạng huyền phù trong nước. Để điều chế nó, người ta đổ 5*ml* dung dịch 0,1*N* $MnCl_2$ và 5*ml* dung dịch 0,1*N* KOH vào 100*ml* nước chứa trong bầu khí nitơ.

Màu hồng nhạt của huyền phù dần dần sẽ thẫm lại khi có oxy bị hấp thụ vào.



$$2Mn(OH)_2 + O_2 = 2H_2MnO_3$$

5. Có thể tinh thể nitơ bằng cách cho nó lội qua dung dịch pyrogalol (axit pyrogalic) bão hòa trong dung dịch 10% KOH (hay NaOH), hay qua dung dịch $CrCl_2$ trong môi trường axit.

Nếu cần có nitơ hoàn toàn không chứa oxy thì sau khi tinh chế nó bằng cách dùng đồng để khử (xem điều 1). Người ta cho qua một hỗn hợp ete và natri triphenylmetyl, ướp lạnh bằng không khí lỏng.

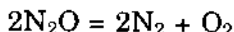
DINITƠ OXYT

Nitrogenium oxydumlatum	*Nitrous oxide*	*Stickoxydul Lachgas*

N_2O TLPT 44,016

Tính chất

N_2O là chất khí không màu có mùi và vị hơi ngọt. T chảy –102,4°, T sôi –88,5. Tỷ trọng của N_2O lỏng (so với không khí) là 1,5299 ở 0° và *760mmHg*. T.l riêng của N_2O lỏng ở 89° bằng 1,226. tan được trong nước và càng dễ tan trong rượu (một thể tích rượu hòa tan được bốn thể tích N_2O). Khi nung nóng quá 550°, N_2O bị phân hủy theo phản ứng.



$$2N_2O = 2N_2 + O_2$$

và vì thế cho nên que diêm vừa tắt sẽ bốc cháy trong khí khô.

Bảng 311 – *Độ tan N_2O trong nước*

t°C	Độ tan N_2O *l*	t°C	Độ tan N_2O *l*
0	1,2469	15	0,7378
5	1,0480	20	0,6294
10	0,8778	25	0,5443

Hít phải N_2O gây ù tai và bất tỉnh. Hiện tượng này sẽ chóng hết ngay nếu đưa ra ngoài chỗ thoáng. Hít phải khí N_2O pha loãng với bốn thể tích không khí trong thời gian mấy phút sẽ bị say.

Điều chế

1. Tiện lợi nhất trong việc điều chế dinitơ oxyt là đun nóng amoni nitrat khô ở nhiệt độ gần 200°.



$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

Vì amoni nitrat hút ẩm mạnh, cho nên trước phải làm khan nó bằng cách nung nóng từ từ trong chén sứ cho đến khi nóng chảy, nhưng không quá 170°. Để nguội hỗn hợp nóng chảy rồi đập ra thành cục nhỏ. Khi làm khan cũng như khi đập nhỏ muối phải lưu ý đừng để các chất hữu cơ (than, giấy, v.v...) rơi vào, bởi vì muối tạo thành hỗn hợp nổ với những chất này.

Người ta cho vào bình cổ cong một lượng muối khan cần thiết, lưu ý là cứ 4*g* thì thu được 1*l* dinitơ oxyt. Tuy vậy, lượng muối dùng không được quá 100*g*. Đun nóng bình bằng một ngọn lửa nhỏ, chú ý để cho bình nóng đều. Ở 170° muối nóng chảy và quá 190° thì nó bị phân hủy. Không nên để quá 200°, bởi vì khi đun quá nóng sự phân hủy muối có thể xảy ra mạnh và khi đó một phần tạo thành NO_2.

Vì những lý do đó, cho nên phải ngừng đun trước khi còn một ít muối chưa bị phân hủy hết. Để tinh chế khí vừa thoát ra khỏi tạp chất NO và Cl_2 (nếu trong trường hợp muối ban đầu có chứa NH_4Cl) người ta cho khí lội qua những bình rửa mắc nối tiếp đựng dung dịch KOH 20% và dung dịch $FeSO_4$ 10%. Vì khí N_2O tan được trong nước cho nên người ta thu khí này trong bình chứa khí đựng đầy dung dịch muối ăn bão hòa hay đầy nước nóng.

2. Để điều chế N_2O ngoài NH_4NO_3 có thể dùng hỗn hợp 17 phần muối $NaNO_3$ khan (hay 20 phần KNO_3) và 13–14 phần muối $(NH_4)_2SO_4$ khan tính theo trọng lượng.

Cho hỗn hợp vào bình cổ cong và đun nóng, ban đầu ở nhiệt độ 230° sau tăng đến 300°. Phản ứng xảy ra khá êm dịu so với phương pháp 1; do đó cho phép dùng một lượng hỗn hợp ban đầu. Cách tiến hành giống như đã chỉ dẫn ở trên.

NITƠ DIOXYT VÀ DINITƠ TETROXYT

Nitrogenium Peroxydatum — *Nitrogen peroxide Nitrogen dioxide* — *Srickstoff dioxyd Stick dioxyd*

NO_2 TLPT 46,008

N_2O_4 TLPT 92,016

Tính chất

Ở những nhiệt độ trung bình hỗn hợp NO_2 và N_2O_4 nằm cân bằng với nhau, nó là một chất khí màu đỏ, *rất độc*, có mùi khó ngửi. Cân bằng $N_2O_4.2NO_2$ phụ thuộc nhiệt độ. Dưới 0° hầu như chỉ có N_2O_4. Độ phân ly của N_2O_4 ở các nhiệt độ khác nhau được trình bày trong bảng 312.

Bảng 312 – *Độ tan N_2O_4 trong nước*

t°C	Độ phân ly %	t°C	Độ phân ly %	t°C	Độ phân ly %
26,7	19,69	60,2	52,84	100,1	89,23
35,4	25,65	70,0	65,57	111,3	92,67
39,8	29,32	80,6	76,61	121,5	96,23
49,6	40,04	90,5	84,83	135,0	98,69

N_2O_4 là những tinh thể không màu. T chảy 9,3, T sôi +21,4° (bị phân hủy ra NO_2), t.l riêng 1,491g/cm^3. Cởi một ít nước, dung dịch có màu lục, khi thừa nước dung dịch tạo thành N_2O_3 và HNO_3. Hơi N_2O_4 (và cả NO_2) khó thở, gây hỗn hợp, và khí hít nhiều bị sưng phổi.

N_2O_4 là chất oxy hóa rất mạnh, tác dụng mãnh liệt với nhiều hợp chất hữu cơ và đôi khi gây ra nổ.

Điều chế

Nitơ dioxyt *một khí độc, phải làm trong tủ hút.*

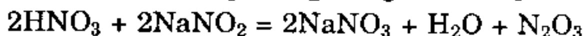


$$2Pb(NO_3)_2 = 4NO_2 + 2PbO + O_2$$

Chì nitrat đã được nghiền nhỏ, đem sấy khô bằng cách đem nung nóng trong bát sứ *(trong tủ hút!)*. trộn đều cho đến khi không còn tiếng rắc rắc và khi khí nâu bắt đầu thoát ra. Chì nitrat đã được sấy khô, cho vào bình hút ẩm để nguội. Đem trộn với các tinh khiết đã được nung nóng từ trước (lượng cát và lượng muối lấy chì bằng nhau). Người ta cho hỗn hợp vào bình cổ cong, miệng bình đặt dốc ngược lên trên và hàn với ống hút ẩm thủy tinh đựng canxi clorua, bình thu (khô ráo) được nối với ống hút ẩm.

Người ta đun nóng từ từ hỗn hợp trong bình cổ cong. Khi đó chì nitrat bị phân hủy và khí nitơ dioxyt màu nâu đỏ thoát ra, khí này làm ngưng tụ trong bình thu được ướp lạnh bằng hỗn hợp muối và nước đá. Sau một thời gian, chất lỏng biến thành màu vàng nâu, sau thành màu vàng và cuối cùng gần như không màu. Nếu ướp thật lạnh thì chất lỏng kết tinh thành một khối tinh thể trắng (N_2O_4 rắn).

2. Muốn điều chế N_2O_4 tinh khiết với số lượng tương đối nhiều thì có thể dùng phản ứng tương tác giữa HNO_3 và $NaNO_2$.



$$2HNO_3 + 2NaNO_2 = 2NaNO_3 + H_2O + N_2O_3$$

sau đó dùng oxy để oxy hóa N_2O_3.

NITƠ OXYT

Nitrogenium oxydatum	*Nitric axide*	*Stickoxyd Stickstoffmonoxyd Salpetergas*

NO TLPT 30,008

Tính chất

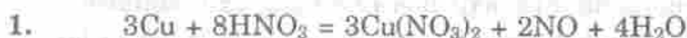
NO là chất khí không màu, với oxy tạo thành hơi màu nâu. T chảy 163,7°, T sôi 151,8°. Ở điều kiện tiêu chuẩn. 1*l* NO nặng 1,340*g*. Ít tan trong nước, trong rượu có phần dễ tan hơn.

Bảng 313 – *Độ tan NO trong nước*

(trong 1l của ở 760mmHg)

t°C	Độ tan NO	t°C	Độ tan NO
0	0,0738	15	0,0515
5	0,0647	20	0,0471
10	0,0571	25	0,0432

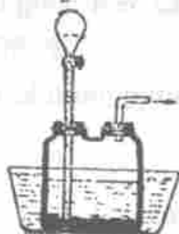
Điều chế



1. $3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$

Người ta cho đồng vụn (dây, vỏ bào) vào trong bình hai cổ hay trong bình Kíp và qua phễu giọt, nhỏ từ từ HNO_3, t.l riêng 1,1–1,15 vào.

Giữ đừng cho hỗn hợp nóng lên để tránh tạo thành những nitơ oxyt khác. Vì vậy nên dùng nước lạnh để làm nguội bình phản ứng (*h.41*).



Hình 4.1. Dụng cụ để điều chế nitơ oxyt

Mới đầu trong bình hiện ra những hơi NO_2, tạo thành độ NO bị oxy hóa bởi oxy của không khí trong bình.



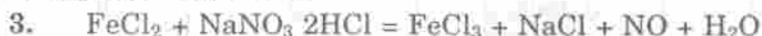
$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

Để tách nitơ oxyt khỏi hỗn hợp những nitơ oxyt hóa trị khác và khỏi những giọt HNO_3 bám vào, người ta cho khí lội qua một bình rửa chứa dung dịch 5% NaOH và thu khí trên nước. Trong trường hợp cần thiết phải sấy khô, người ta cho khí qua ống đựng KOH rắn.



2. $3FeCl_2 + KNO_3 + 4HCl = 3FeCl_3 + KCl + NO + 2H_2O$

Cho vỏ bào sắt vào trong 50*ml* axit clohydric (t.l riêng 1,19), người ta điều chế được dung dịch $FeCl_3$ bão hòa, đổ thêm dung dịch 50*ml* axit clohydric (t.l riêng 1,10), 20–30*ml* dung dịch 20% KNO_3 và đun nóng hỗn hợp. Sau khi đuổi hết NO_2 ra khỏi hệ, người ta thu được nitơ oxyt, và để tinh chế, người ta cho khí lội qua dung dịch 20% KOH.

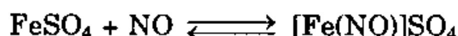


3. $FeCl_2 + NaNO_3 2HCl = FeCl_3 + NaCl + NO + H_2O$

Khi mở khóa phễu giọt để cho dung dịch 40% $NaNO_2$ chảy vào bình chứa sẵn hỗn hợp dung dịch 30%. $FeCl_2$ (hay là dung dịch 20% $FeSO_4$) và axit clohydric (t.l riêng 1,18) có cùng thể tích như nhau, T chảy thu được dòng khí nitơ oxyt thoát ra đều đặn. Để tinh chế, người ta cho khí đi qua dung dịch 10% NaOH.

4. Đối với hỗn hợp khí có chứa nitơ oxyt, có thể tách nó ra bằng cách cho chất khí từ từ lội qua một dung dịch 20% $FeSO_4$ trong môi trường đã được axit hóa nhẹ bằng axit sunfuric.

Nitơ oxyt dung dịch hấp thụ, khí đun nhẹ sẽ thoát ra lại.



$$FeSO_4 + NO \rightleftharpoons [Fe(NO)]SO_4$$

Những phần khí thoát rượu đầu tiên có chứa tạp chất NO_2.

NƯỚC

Aqua *Water* *Wasser*

H_2O TLPT 18,016

Tính chất

H_2O là chất lỏng trong suốt, không màu (lớp dày có màu xanh da trời) không mùi và không vị. T chảy 0°, T sôi của nước phụ thuộc vào nhiều vào áp suất của khí quyển. Trong khoảng 660–860*mmHg* nhiệt độ sôi của nước có thể tính theo phương trình sau đây với độ chính xác đến ± 0,0004°.

$$\pm P = 100 + 3{,}68578.10^{-2}(P - 760) - 2{,}0159.10^{-15}$$
$$(P - 760)^2 + 1{,}621.10^{-8}(P - 760)^3$$

ở đây là áp suất tính bằng *mmHg*.

$$IH_2O = (H^+)(OH^-) = 10^{-14}$$

Tương ứng với độ phân ly gần 0,000001%.

Bảng 314 – *Tỷ trọng các dung dịch nước biến đổi theo nhiệt độ*

t°C	d_4^t	t°C	d_4^t
10	0,99815	20	0,99823
5	0,99930	40	0,99224
0	0,990868	70	0,97781
4	1,000000	100	0,95839
10	0,999727		

Bảng 315 – *Thể tích của nước biến đổi theo nhiệt độ*

t°C	Thể tích *ml*	t°C	Thể tích *ml*
0	1000,131	33	1005,266
4	1000,000	40	1007,82
10	1000,260	70	1022,7
20	1001,741	100	1043,4
30	1004,310		

Bảng 316 – *Áp suất riêng (P) của hơi nước trên nước ở các nhiệt độ khác nhau*

t°C	P *mmHg*	t°C	P *mmHg*	t°C	P *mmHg*	t°C	P *mmHg*
0	4,579	17	14,530	30	31,842	94	610,90
5	6,543	18	15,477	40	55,334	95	633,90
10	9,209	19	16,477	50	92,51	96	657,92
11	9,844	20	17,535	60	149,38	97	682,07
12	10,518	21	18,650	70	233,7	98	707,27
13	11,231	22	19,827	80	355,1	99	733,24
				90	525,76		
14	11,978	23	21,068	91	546,05	100	760,00
15	12,788	24	22,337	92	566,99	105	906,1
16	13,634	25	23,756	93	588,60	10	1074,6

Bảng 317 – *Sự hấp thụ hơi nước bởi các chất làm khô khác nhau*

Chất làm khô	Áp suất hơi trên chất làm khô, *mmHg*	Độ ẩm còn lại của không khí ở 25°, *mg/l*
$CuSO_4$	–	1,40
$ZnBr_2$	–	2,20
$ZnCl_2$	–	0,80
$CaCl_2$	0,14–0,25	0,36

$CaBr_2$	–	0,20
CaO	–	0,20
NaOH	0,160	0,16
B_2O_3	–	0,15
MgO	0,008	–
KOH	0,002	0,002
Al_2O_3	–	0,003
H_2SO_4	0,003	–
$Ba(ClO_4)_2$	0,0014	–
$Mg(ClO_4)_2$	0,000	–
P_2O_5	0,000	–

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 6709–53, nước cất phải có pH trong khoảng 5,4–6,6.

Lượng (*m/l*) tạp chất tối đa cho phép:

Bã không bay hơi	5
Bã sau khi nung	1
Amoniac và muối amoni (qui ra NH_3)	0,05

Ngoài ra, cần phải thử nước như sau (tất cả thuốc thử dùng để thử phải là hạng *t.k.p.t*):

1. *Sunfat* (SO_4^{2-}). Lấy 100*ml* nước, cho thêm 1*ml* HCl, t.l riêng 1,12 và 2*ml* dung dịch $BaCl_2$ 10%. Sau 18 giờ, đáy bình cầu không được đục vì kết tủa $BaSO_4$ sinh ra (so sánh với bình cầu đựng nước).

2. *Clorua* (Cl^-). Lấy 100*ml* nước, cho thêm 0,5*ml* HNO_3 t.l riêng 1,15 (*t.k.h.h*) và 1*ml* dung dịch $AgNO_3$ 0,1*N*. Sau 10*ph* dung dịch không được rõ rệt.

3. *Nitrat* (NO_3^-). Lấy 25*ml* nước (cần thử), cho thêm hai giọt dung dịch 1% phenolphtalein trong rượu và nhỏ từng giọt dung dịch NaOH 0,1*N* đến khi màu hồng biến mất. Lấy 25*ml* nước khác đổ vào bát sứ, cho thêm bằng ấy dung dịch NaOH 0,1*N*, nhưng không cho thêm chất chỉ thị rồi đun cách thủy cho đến cạn khô.

Thêm vào bã khô ở trong bát 1*ml* dung dịch NaCl, 0,4*ml* 0,01% dung dịch chàm trong axit sunfuric (TCQG 4511–48) và khuấy).

Sau 15*ph*, đổ tất cả lượng trong bát vào bình nón cỡ 50*ml*. Tráng bát hai lần bằng nước cất, mỗi lần 25*ml*, đổ nước tráng vào bình khuấy. Nước sẽ được xem là tiêu chuẩn nếu màu của dung dịch đem thử không yếu hơn màu của dung dịch mẫu. Dung dịch mẫu được pha như sau: lấy vào bát sứ nhỏ 0,5*ml* dung dịch chứa 0,005*ml* NO_3 và một lượng dung dịch NaOH bằng lượng đã thêm vào 25*ml* nước đem thử ở trên. Đun cách thủy bát sứ cho đến cạn khô. Lấy bã khô trong bát trộn với bã khô thu được sau khi cô nước, đem thử rồi cho thêm cùng lượng được natri clorua, chàm, axit sunfuric và nước theo cùng một trật tự như đã làm ở trên.

4. *Các kim loại nhóm H_2S* và nhóm *$(NH_4)_2S$.* Lấy 100*ml* nước (cần thử) đã đun sôi để nguội vào một ống hình trụ có nút nhám, cho thêm 5*ml* nước có hydro sunfua vừa mới điều chế, sau 10*ph* quan sát màu. Sau đó thêm 2*ml* dung dịch NH_4OH 10% và sau 10*ph* lại quan sát màu. Trong cả hai trường hợp, nước đem để phân tích đều cần phải không màu (so sánh với nước tinh khiết).

5. *Canxi (Ca^{2+}).* Lấy 200*ml* nước, thêm 4*ml* dung dịch NH_2OH 10% và 25*ml* dung dịch amoniac oxalat. Đun nóng dung dịch đến sôi và để yên trong 18 giờ. Đáy của bình không được đục vì kết tinh CaC_2O_4.

Chú ý: Hòa tan 6*g* NH_4Cl vào 60*ml* nước, cho thêm 10*ml* dung dịch $(NH_4)_2C_2O_4$ bão hòa và 5*ml* (NH_4OH 10%). Đun nóng hỗn hợp đến sôi, để yên trong 24 giờ rồi dùng ống hút lấy 40*ml* dung dịch trong suốt để đem thử ion Ca^{2+}.

6. *Tính bị oxy hóa.* Để vào bình cầu đã rửa sạch, 100*ml* nước (cần thử). Thêm 2*ml* H_2SO_4, t.l riêng 1,11 (*t.k.h.h*) và 0,15*ml* dung dịch 0,01*N* $KMnO_4$. đun sôi dung dịch trong 3*ph* và so sánh với nước cất tinh khiết, nhìn trong cả hai bình cầu ánh sáng truyền qua và trên nền trắng. Bình đem thử cần có màu phớt hồng.

Nước cất dùng trong phòng thí nghiệm thường cần được thử clorua và sunfat. Luôn luôn phải kiểm tra pH của nước. Lấy 100*ml* nước cần thử, thêm một giọt phenolphtalein đỏ dung dịch phải có màu vàng hoặc hòng vàng, khi thêm một giọt metyl đỏ, màu phải vàng.

Điều chế

Người ta thường điều chế có độ tinh khiết dùng làm thuốc thử từ nước thiên nhiên hoặc nước cất bằng cách cất cẩn thận, tinh chế khỏi CO_2 và các tạp chất khác.

1. Nếu trong nước có các vết muối amoni, nhất là $(NH_4)_2CO_3$ mà không có clorua thì trước cất chỉ cần thêm 0,5–1*g* phèn trên 1*l* nước để liên kết NH_4^+. Nếu trong nước còn có clorua thì cho thêm 0,66*g* Na_2HPO_4. nếu nước bị bẩn bởi các chất hữu cơ thì cần phải phá chất đó bằng cách thêm 0,025*g* $KMnO_4$ trên 1*l* nước.

Trước hết cho thêm nước vào dung dịch $KMnO_4$, sau nửa giờ thêm dung dịch phèn $[KAl(SO_4)_2.12H_2O]$, một giờ sau thêm dung dịch Na_2HPO_4. Sau nửa giờ nữa. Lọc chất lỏng vào đáy bình cầu tròn, đun sôi khoảng 10*ph*, cất với ống sinh hàn thường. Bỏ phần cất được lúc đầu (10%).

Muốn có nước *tinh khiết tuyệt đối*, thì cất lại một lần nữa nước cất trong bình cổ cong platin hay bằng bạc với ống sinh hàn cũng bằng platin hay bạc (thủy tinh và sứ bị ăn mòn dần). Bỏ phần cất được lúc đầu.

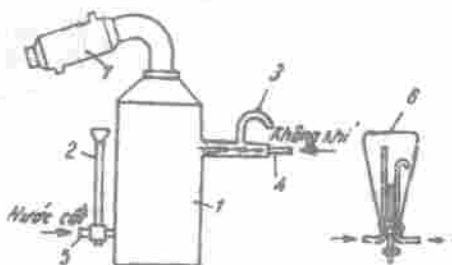
2. Để xác định lượng nguyên tử của các nguyên tố, người ta điều chế nước hoàn toàn tinh khiết từ nước cất thường bằng cách kết lại hai lần với dung dịch $KMnO_4$ đã kiềm hóa trong dụng cụ thủy tinh. Sau đó, cất lại lần thứ ba trong bình cầu bằng thủy tinh "pyrex" với ống sinh hàn bằng thiếc, các chỗ nối cần phải nối liền với nhau bằng thủy tinh nhám. Hứng nước tinh khiết vào bình cầu bằng thủy tinh Jena.

3. Nước cất tinh khiết dùng để đo độ dẫn điện được điều chế bằng cách làm lạnh phân đoạn nước cất. Lượng nước đá xuất hiện đầu tiên là rất tinh khiết.

4. Có thể dễ dàng loại sạch khí CO_2 ra khỏi nước bằng cách cho không khí sục qua nước ở áp suất thấp. Chẳng hạn như khi sục $2{,}7l$ không khí qua $5l$ nước trong $40ph$ ở áp suất 20–25*mmHg*, thì lượng CO_2 trong nước giảm xuống còn 1.10^{-5} phân tử gam trên $1l$.

5. Để điều chế một lượng lớn nước có độ dẫn điện riêng $0{,}5.10^{6-}$ $0{,}3.10^{-6}$ *mo*, người ta có thể dùng máy vẽ trong *h.42* để cất lại nước đã cất. Lấy nước đã cất điều chế bằng cách ngưng hơi ở nhiệt độ dưới 100° một ít (rất cần để cho một phần hơi không ngưng lại), đổ vào bình cất *1* với tốc độ 15*l/giờ*. Qua ống 2, đổ hỗn hợp sunfoctomic (10*g* $Na_2Cr_2O_7$ và 9*ml* H_2SO_4 đặc trên các chất hữu cơ. Lượng nước thừa chưa kịp cất sẽ theo ống 3 chảy ra ngoài. Ống 3 này đồng thời cũng để điều chỉnh mức nước trong bình cất. Bộ phận có công cụng đặc biệt, bảo đản cho nước cất có phẩm chất tốt là ống 4. Ống này dẫn không khí tới trực tiếp mặt tháong của nước trong bình cất 1, không này đã được đuổi sạch khí CO_2 và NH_3. tốc độ cất (khoảng 9*l*/giờ) được duy trì bằng bộ phân đun nóng bằng điện, ống sinh hàn cũng được điều chỉnh như thế nào để nhiệt độ của nước được sẽ không quá 70°. Nước tinh khiết cất được sẽ có pH 6,8.

Để tách những giọt dầu rất nhỏ lẫn trong nước cất dùng lúc đầu, người ta mắc vào trước ống 5 một bộ phận tách số 6 (xem hình vẽ).

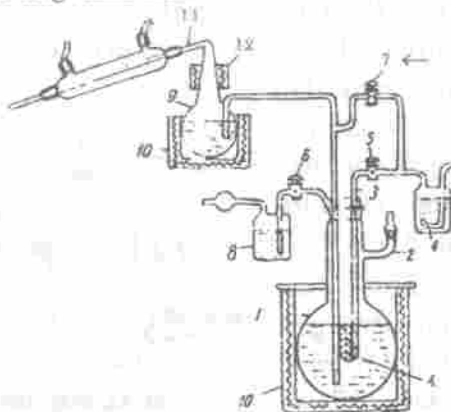


Hình 42. Máy điều chế nước cất.

1. Bình cất; 2. Ống đổ hỗn hợp sunfocromic 3.Ống điều chỉnh mực nước; 4. Ống dẫn không khí vào ; 5. Ống dẫn không khí ra ; 6. Bộ phận tách; 7. Ống sinh hàn.

6. Nước tinh khiết hơn nữa có độ dẫn điện riêng gần giá trị lý thuyết ($5{,}52.10^{-8}$*mo*) điều chế rất phức tạp. Nguyên liệu để điều chế của là "nước dùng để đo độ dẫn điện" (xem mục 3). Dùng dụng cụ vẽ *hình 43* để cất.

Qua miệng ống 2 có nút nhám, đổ 5*l* nước cất vào bình cầu *1*. dùng lò điện để đun nóng bình cầu, điều chỉnh lò để nhiệt độ của nước 80–90°. Thổi vào bình cầu dòng khí nitơ tinh khiết đã loại sạch CO_2 và NH_3. qua ống 3 cuối ống 3 là một tấm thủy tinh xốp 4. để tiv khí nitơ, sục khí nitơ qua lần lượt các bình rửa đựng dung dịch KOH đặc, H_2SO_4 đặc và ba bình rửa đựng nước "để đo độ dẫn điện". Trong các bình rửa, khi đi qua các tấm thủy tinh xốp 4, phun ra những bọt rất nhỏ. Nối bình cầu 1 với bình rửa 8 và bình rửa 8 nối với ống đựng vôi tôi xút để giữ cho khí CO_2 khỏi vào nước. Đóng vòi 7 và mở các vòi 5 và 6, cho dòng khí nitơ liên tục đi vào dụng cụ trong 20–30 giờ. Sau đó khóa vòi 6, áp suất khí tăng lên đẩy nước từ bình cầu 1 lên bình cầu 9 bằng thạch anh. Khi nước đã lên đủ, mở vòi 7 và nước từ bình cầu 1 thôi dâng lên bình 9 bằng thạch anh. Khi nước đã lên đủ mở vòi 7 và nước từ bình cầu 1 thôi dâng lên bình 9. khóa vòi 5, dùng lò điện 10 đun nóng bình cầu 9 và cất nước trong dòng khí nitơ. Dùng lò 12 đun nóng bình cầu 9 và cất nước trong dòng khí nitơ. Dùng lò 12 đun nóng bình cầu 9 trên 100° để tránh những giọt nước té vào ống sinh hàn.



Hình 4.3. Dụng cụ để điều chế nước có độ dẫn điện gần lí thuyết

1. Bình cầu; **2.** Ống cho nước vào; **3.** Ống cho khí nitơ vào; **4.** Tấm thuỷ tinh xốp; **5, 6, 7.** Vòi; **8.** Bình rửa đựng nước; **9.** Bình cầu cất; **10.** Lò điện; **11.** Ống sinh hàn; **12.** Lò điện

Ống sinh hàn 1*l* và các bộ phận chính của máy đều bằng thạch anh hàn liền với nhau. Chính vì thế mà máy khá đắt tiền.

Các bộ phận rời nối với bình cầu 1 bằng các ống nối nhám bằng thạch anh hoặc thủy tinh Jena. Ống sinh hàn 11 nối với bình đo độ dẫn điện cũng bằng ống nối nhám. Bình đo độ dẫn điện đồng thời là bình hứng nước. Mọi bộ phận bằng thạch anh hay thủy tinh, trước khi lắp rắp máy đều rửa bằng hỗn hợp sunfocromic ấm. Rửa nhiều ngày với nước cất ít ra rửa bằng hơi nước trong 10 giờ. Tuy vậy, sau ít ngày phải tháo máy ra sửa chữa trước khi nước điều chế được còn khá tinh khiết.

Tốc độ cất được khoảng 400*ml/giờ*. Nước điều chế được sẽ có độ dẫn điện riêng $x = 6,5.10^{-8} - 80.10^{-8}$ *mo*.

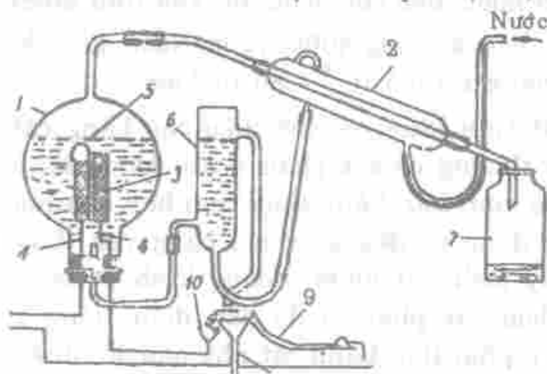
7. Nước rất tinh khiết có thể điều chế bằng cất nước trong dụng cụ bình thường có cột phân đoạn đường kính 40*mm*, dài 600*mm* và ống sinh hàn bằng thủy tinh bền hóa học. Tất cả các chỗ nối trong dụng cụ đều được nối bằng van thủy lực. Bỏ các đoạn ống thủy tinh dài 5*mm*, đường kính 5*mm* vào cột phân đoạn. Nước đem cất phải có độ dẫn điện riêng $x = 8.10^{-1} - 13.10^{-6}$*mo*. Cần phải tiến hành cất như nào để nhiệt độ của nước ngưng được không dưới 50–70°. Trước khi dùng, cần dùng hỗn hợp sunforomic nóng để rửa dụng cụ, rửa bằnh hơi nước trong vài giờ và dùng nước cất nóng rửa vài lần. Rất cần cho thêm vào mỗi một lít nước đem cất 0,15*g* $KHSO_4$.

Với tốc độ cất 500–600*ml/giờ*, có 10*l* nước đem cất thì thu được 1,5*l* nước cất được lúc đầu không đủ tinh khiết, $x = 8,5.10^{-6}$ *mo*, và phân nước còn lại có độ dẫn điện $x = 8.10^{-7} - 4,6.10^{-7}$ *mo*.

8. Dưới đây là một trong các máy cất nước tự động (*h.44*). máy có công suất 1*l/giờ*.

Đáy của bình cầu 1 cỡ 1,5*l* hàn với một ống tu chữ *Làm* ngược nối với ống sinh hàn 2 dài 50–60*cm*. Trong bình cầu có bộ phận đốt nóng gồm hai điện cực 3 bằng than, đường kính 10*mm*, dài 70*mm*. Nhờ các dây dẫn to 4 (được = 2,0–2,5*mm*) bằng đồng, các điện cực than được cắm vào nút cao su và nối với nguồn điện.

Một trong hai dây dẫn được nối bằng ống cao su mỏng. Để tránh các điện cực than chạm vào nhau, người ta chụp lên đầu của một điện cực một nút cao su 5. nối vào bình cầu 1 bình điều chỉnh mực nước 6. mở vòi nước máy cho đi vào ống sinh hàn 2, rồi vào bình điện chỉnh 6 và bình cầu 1. lượng nước dư trong bình điều chỉnh theo ống chảy vào phễu 8. phễu này mắc vào một tấm bằng thau 9 có thể co dãn. Được trọng lượng của nước ở trong phễu hạ thấp xuống và đóng kín mạch ở công tắc 10 (dây dẫn nhúng vào cốc nhỏ đựng thủy tinh ngân). Sau 3–5*ph*, nước trong bình cầu bắt đầu sôi. Nước cất được sẽ có *pH* 7,1–7,15.



Hình 4.1. Máy cất nước tự động

1. Bình cầu nước; **2.** Ống sinh hàn; **3.** Điện cực than; **4.** Dây dẫn bằng đồng; **5.** Nút cao su (bộ phận bảo vệ); **6.** Bình điều chỉnh mức nước; **7.** Bình hứng; **8.** Phễu; **9.** Tấm thau; **10.** Công tắc.

NƯỚC CƯỜNG THỦY

Acidum chloromititrosum	*Nitrohydrochloric*	*Salpeter*
Acidum chloronitricum	*axid*	*salzsaure*
Aqua regia		*Konigwasser*

Tính chất

Nước cường thủy là một chất lỏng ăn da mạnh, không màu, nhanh chóng chuyển sang màu vàng, có mùi clo.

Điều chế

Trộn lẫn ba thể tích axit clohydric, t.l riêng 1,19 với một thể tích HNO_3, t.l riêng 1,38–1,40. chỉ nên pha hỗn hợp ngay trước khi dùng.

Trong một số trường hợp, người ta pha nước cường thủy từ các axit loãng hơn.

OXY

Oxygenium *Oxygen* *Sauterstoff*

O_2 TLPT 32,00

Tính chất

O_2 là một khí không màu, không mùi vị, t.l riêng 1,1053 (theo không khí). Trong những điều kiện thường trọng lượng 1*l*O_2 là 1,42892*g*, Ở –186°, t.l riêng của oxy lỏng là 1,158. T chảy –218,8°. T sôi –183°.

Tan rất kém trong nước; thể tích oxy *V* tan trong một thể tích nước ở nhiệt độ *t* có thể biểu diễn bằng công thức:

$$V = 0,04115 + 0,0010899t + 0,000022563t^2$$

Bảng 318 – *Độ tan của oxy trong nước dưới 760mmHg (qui về các điều kiện tiêu chuẩn)*

t°C	O_2 thể tích trong 1 t.tích nước	O_2 *g* trong 100*ml* nước
0	0,04890	0,006948
5	0,04286	0,006074
10	0,03802	0,005370
12	0,03637	0,005129
14	0,03347	0,004908
16	0,03220	0,004708
18	0,03102	0,004515
20	0,02831	0,004339
25	0,02608	0,003932
30	0,02440	0,003588

35	0,02306	0,003315
40	0,02090	0,003081
50	0,01946	0,002657
60	0,01833	0,002274
70	0,01761	0,001857
80	0,01723	0,001381
90	0,00181	0,000787
100	0,01700	–

Oxy bị hấp thụ nhanh trong dung dịch kiềm pyrogalot, trong các dung dịch axit của muối crom hóa trị hai. Bạc nóng chảy hòa tan gần mười thể tích O_2, khi hóa rắn lại giải phóng ra.

Oxy duy trì mạnh sự cháy, cho nên trong khí quyển O_2 tinh khiết, những chất không thể bốc cháy trong không khí (sắt, v.v...) sẽ cháy được.

Điều chế

1.



$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$

Bỏ $KClO_3$ vào bình cổ cong thủy tinh và đun nóng dần dần đến bắt đầu giải phóng oxy.

Cần phải lưu ý sao cho $KClO_3$ đem dùng không chứa các tạp chất cháy (than, giấy v.v...) chúng có thể gây ra tiếng nổ lớn.

Để oxy thoát ra một cách đồng đều, người ta đun không phải $KClO_3$ tinh khiết, mà là hỗn hợp của nó với MnO_2, Fe_2O_3, CuO, platin và những chất khác.

Thông thường nhất người ta dùng MnO_2 hay Fe_2O_3 làm chất xúc tác. Vì những chất đó đôi khi có chứa tạp chất cháy, nên cần thiết phải kiểm tra trước. Muốn vậy, đem nung một lượng nhỏ hỗn hợp trong thìa sắt, phải chú ý xem có giải phóng ra oxy một cách êm dịu không (những tia lửa nhỏ bé xuất hiện trong hỗn hợp sẽ không gây nguy hiểm). Thường người ta dùng hỗn hợp một phần MnO_2 (hay Fe_2O_3) và hai phần $KClO_3$ nạp nó vào bình cổ cong tới một phần tư thể tích và đun bằng đèn khí. Oxy thoát

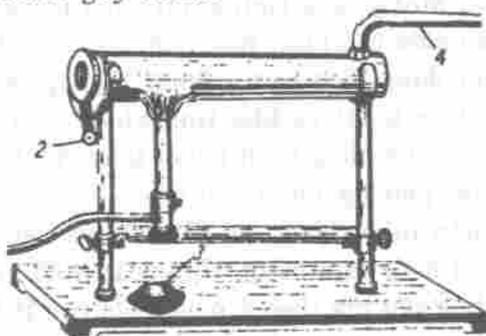
ra thường chứa clo (đặc biệt nếu dùng MnO_2) và phải loại sạch chất này bằng cách cho lội qua dung dịch KOH.

Điều chế những lượng lớn oxy từ $KClO_3$ thì nên dùng máy bằng kim loại (*h.45*)> Ống sắt 1 có chiều dài 40–50*cm*, đường kính trong 4*cm*, và thành dày 2*mm*, một đầu bịt kín, còn đầu kia có thể chốt bằng đinh ốc 2 để ép chặt cái nắp đậy khít 3.

Ống sắt nhỏ 4 gắn kín vào được dùng làm ống thoát khí. Nạp $KClO_3$ tán thành bột hoặc hỗn hợp của nó với chất xúc tác vào đến một nửa ống 1, đậy chặt nắp 3 lại và bắt đầu đun bằng đèn khí lớn, cần thiết phải di chuyển đèn từ trái sang phải. Sự hoạt động trong máy đó hoàn toàn không nguy hiểm, vì sự phân hủy muối đó diễn ra tại một chỗ và không sợ gây ra nổ.

Có thể điều chỉnh dễ dàng, ngắt và mở dòng khí. Vấn đề đánh sạch và nạp ống có thể tiến hành dễ dàng và nhanh chóng. Có thể thay đinh ốc 2 bằng cách dùng nắp vặn răng cưa có lót miếng đệm amiăng (nhưng không đệm bằng cao su).

Chú thích: không được quét sơn phía trong ống sắt, nếu không dứt khoát sẽ gây ra nổ.



Hình 45. Máy dùng để điều chế pxy $KClO_3$

1. Ống sắt; **2.** Đinh ốc; **3.** Nắp; **4.** Ống thoát khí



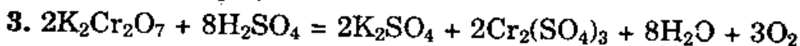
2. $CaOCl_2 + H_2O_2 = CaCl_2 + O_2 + H_2O$

Phương pháp này tiện lợi ở chỗ nó cho một dòng oxy ổn định không cần đun nóng và cho phép dùng bình Kíp thông thường.

Cho clorua vôi vào khuôn để đập thành những khối nhỏ, rồi nạp chúng (300*g*) vào bầu giữa của bình Kíp và rót vào đó H_2O_2

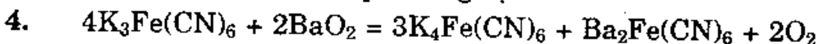
3% đã axit hóa, thêm 57*ml* axit clohydric (t.l riêng 1,17) hay 53*ml* HNO_3 (t.l riêng 1,36). Nếu không thêm axit thì các oxyt sắt và mangan kết tủa trong quá trình phản ứng sẽ gây nên sự phân hủy xúc tác mạnh của H_2O_2.

Khi thoát ra thường chứa CO_2 và Cl_2; để tinh chế người ta cho nó lội qua dung dịch KOH.



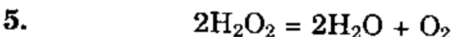
3. $2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + 2Cr_2(SO_4)_3 + 8H_2O + 3O_2$

Khi đun nóng bình cổ cong chứa lớp ba phần $K_2Cr_2O_7$ và bốn phần H_2SO_4, sẽ thu được một dòng khí oxy thoát ra. 1*kg* $K_2Cr_2O_7$ cho gần 114*l* O_2. để tinh chế khí sạch các vết SO_2 và những tia axit thì cho nó lội qua dung dịch KOH.



4. $4K_3Fe(CN)_6 + 2BaO_2 = 3K_4Fe(CN)_6 + Ba_2Fe(CN)_6 + 2O_2$

Rót từng giọt dung dịch bão hòa chứa 2,5*g* $K_3Fe(CN)_6$ vào một ống hỗn hợp chứa BaO_2 với một lượng nhỏ nước. Tại nhiệt độ phòng sẽ thoát ra một dòng khí đồng đều. 50*g* $K_3Fe(CN)_6$ sẽ cho gần 2*l* oxy.



5. $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$

Đem nghiền sơ MnO_2 càng tinh khiết càng tốt; sàng cho sạch bụi và bỏ vào bầu giữa của bình Kíp, dưới bầu có lót sợi amiăng. Rót vào bình một dung dịch chứa 150*ml* H_2SO_4 đặc và 1*l* H_2O_2 3% đã để nguội. Oxy thoát ra khá tinh khiết. Khi làm việc với những lượng nhỏ có thể dùng bình Eclen thay cho bình Kíp.

Cũng nên dùng phương pháp sau đây để điều chế oxy tinh khiết. Lấy một bản niken đem mạ platin(*) và sau đó đem đun đến khi bề mặt có màu xám sáng. Nhúng bản đó vào dung dịch H_2O_2 30% nông hay sâu tùy theo ý muốn của cho H_2O_2 phân hủy nhờ xúc tác mạnh hay yếu và do đó có thể tiến hành quá trình điều chế với tốc độ điều chỉnh được. Cho khí đi qua ống thẳng đứng nạp những mẫu thủy tinh (để loại các giọt chất lỏng) và cho qua một lưới đồng mạ platin (để phân hủy tạp chất H_2O_2) và

(*) Để mạ platin, người ta đặt bản chứa niken vào dung dịch 1 – 2% H_2PtCl_6 và nối với cực âm của acpuy 4V. Dương cực là một platin. Sau 10 – 15ph, lấy bản ra khỏi bình điện giải và rửa với nước.

làm khô trong bình rửa chứa H_2SO_4 đặc. Phản ứng ngừng khi nồng độ H_2O_2 giảm tới 1,5%. Oxy thu được rất tinh khiết và chỉ cần làm khô nữa thôi.



6. $2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$

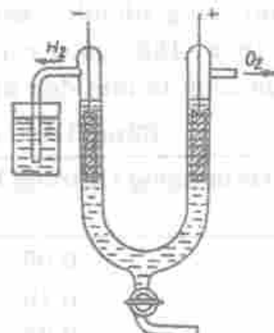
Muốn điều chế O_2 hoàn toàn tinh khiết, người ta đun $KMnO_4$ trong chân

Không ở 120° để đuổi hết các khí hấp phụ, rồi nâng nhiệt độ lên đến bắt đầu phân hủy $KMnO_4$. cứ 318g $KmnO_4$ sẽ thu được 17*l* oxy tinh khiết.

7. Có thể điều chế oxy tinh khiết, không lẫn nitơ, bằng điện phân.

Có thể tiến hành phương pháp đó trong dụng cụ mô tả trên *h.46*. Ống hình chữ *U* có đường kính trong 40–50*mm*. Các điện cực hình trụ làm bằng niken hoặc tốt hơn bằng platin: điện thế 10*V*.

Nếu oxy phải thoát ra một dụng cụ nằm dưới áp suất vượt quá 20–30*mm* cột nước, thì ống dẫn khí hydro đi ra sẽ được nhúng vào cốc chứa nước tới một độ sâu nào đó để tạo ra áp suất cân bằng trong nhánh thứ hai của dụng cụ.



Hình 46. Bình điện giải để điều chế oxy.

Người ta dùng dung dịch NaOH 30% hoặc (với các cực platin) H_2SO_4 20% làm chất điện giải. Cho oxy đi qua bông thủy tinh để tránh nước bắn ra, rồi qua amiăng trộn platin để oxy hóa các vết hydro bằng cách tiếp xúc. Nếu cần thiết người ta làm khô khí bằng P_2O_5 hay H_2SO_4.

Cũng có thể dùng dụng cụ đó để điều chế H_2.

Mỗi khi sử dụng dụng cụ, cần đặc biệt chú ý kiểm tra để tránh nhầm lẫn các cực.

Cũng có thể dùng làm chất điện giải dung dịch 20% CrO_3 trong H_2SO_4 10% hay dung dịch $KMnO_4$ trong H_2SO_4 10%.

Nếu dùng các điện cực niken phủ một lớp NiO màu đen thì oxy thoát ra không chứa H_2.

OZON

Ozone	*Ozon*
O_3	TLPT 48

Tính chất

O_3 là khí màu lam nhạt(*), t.l riêng 1,658 (so với không khí) có mùi đặc trưng, làm đau đầu với nồng độ lớn có mùi giống clo.

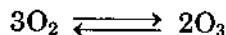
Ngay khi loãng 1:500 000 cũng đã cảm thấy mùi. T chảy -250°, T sôi $-112,3^{\circ}$. Tan trong nước nhiều hơn oxy (một phần nước hòa tan 0,49 phần ozon ở 0° và 760*mmHg*). Không khí tan trong nước, giàu ozon hơn khí quyển gấp 20 lần; độ tan của ozon trong nước phụ thuộc vào áp suất hơi riêng phần của ozon trong không khí.

Dễ tan trong CH_3COOH loại kết tinh được và trong CCl_4, tạo thành dung dịch màu chàm sẫm. Ozon đậm đặc sẽ nổ mạnh khi đun nóng nhanh. Ozon lỏng và chất lỏng tím sẫm có t.l riêng 1,78 ở -182°; ozon rắn có màu đen nền tím. Phản ứng đặc trưng của ozon là làm đen miếng lá bạc hơ nóng.

Bảng 319 – *Độ tan của ozon trong nước ở 20°*

Hàm lượng O_3 trong khí % thể tích	Trong 100ml dung dịch	
	mol O_3	*g* O_3
0,05	6.10^{-6}	$2,88.10^{-4}$
0,10	9.10^{-6}	$4,38.10^{-4}$
0,25	$3,4.10^{-5}$	$1,63.10^{-3}$
0,50	$6,5.10^{-5}$	$3,22.10^{-3}$
0,75	$9,4.10^{-5}$	$4,52.10^{-3}$
1,00	$1,26.10^{-4}$	$8,05.10^{-3}$

Điều chế



$$3O_2 \rightleftarrows 2O_3$$

Khi điều chế ozon, cần tuân theo những biện pháp đề phòng đối với dòng điện cao thế.

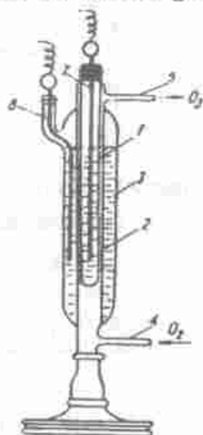
(*) Theo một số tài liệu khác, O_3 không có màu.

Trong số các máy đơn giản để điều chế ozon bằng cách phóng điện êm qua oxy, có thể trình bày những máy sau đây:

1. Máy Munle gồm có ba ống thủy tinh hàn kín, cái này trong cái kia, như trên *h.47*. Ống trong cùng 1 và ống ngoài cùng 3 chứa dung dịch muối loãng dùng làm chất phủ.

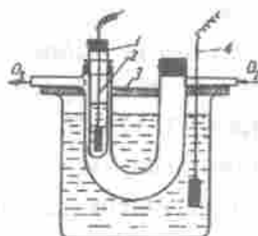
Ống ở giữa 2 dùng làm không gian phản ứng: ở đây oxy dưới ảnh hưởng của sự phóng điện êm biến thành ozon. Khí đi vào qua ống 4 và đi ra theo ống 5. dòng điện từ cuộn cảm đi vào, qua các dây dẫn 6 và 7 nhúng trong dung dịch muối. Có thể dẫn khí từ ống 5 đi ra nhờ ống mài nhám nối với nó, vì thực tế cho thấy ống cao su khi bị ozon phá hủy mạnh sẽ giòn.

2. Máy Libecman được trình bày rên *h.48*. trong một nhánh của ống chữ *U*, người ta đặt ống nghiệm thành dày 1 và kẹp chặt nó. Ống nghiệm đậy bằng cái nút, có sợi dây platin 2 xuyên qua. Cuối dây có bản platin. Nhánh kia của ống chữ *U* đậy kín bằng nút. Tất cả dụng cụ đặt vào một cốc lớn, thành dày, xuyên qua tấm bìa amiăng dùng làm nắp cốc. Cốc và ống nghệm nạp axit sunfuric, có t.l riêng 1,4–15.



Hình 47. Máy ozon Munle

1. Ống trong cùng; 2. Ống ở giữa; 3. Ống ngoài cùng; 4. Ống dẫn khí oxy vào; 5. Ống dẫn khí ra; 6,7. Các điện cực.



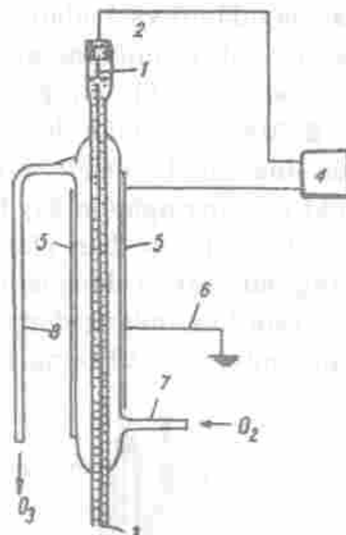
Hình 48. Sơ đồ máy ozon Libecman

1. Ống nghiệm thành dày; 2, 4. Dây platin; 3. Bìa amiăng.

Nhúng vào axit trong cốc một sợi dây platin 4 cũng có bản platin, đầu cuối cả hai dây đều dẫn nối với cuộn cảm. Để dẫn không khí vào và ra, ở hai đầu cuối ống chữ U có lắp hai nút li–e dài có khoan lỗ. Nhờ những cái nút này có thể nối ống chữ U với bất kỳ máy nào để làm khô, làm sạch không khí đi vào và không khí đã ozon hóa (không khí sau này khi có hơi nước sẽ chứa các nitơ oxyt).

Những nút này cần nấu trước trong parafin để tránh bị ozon phá hủy mạnh.

3. Máy điều chế ozon đơn giản trong phòng thí nghiệm được trình bày trên h.49. Để lắp máy ozon, người ta dùng ống sinh hàn Libic làm bằng thủy tinh molipden dài 600*mm*, có lắp ống bên cạnh sườn. Dây dẫn làm bằng đồng thau đặt xuyên qua ống nối của ống hàn chứa đầy H_2SO_4 5%, và được giữ chắc nhờ hai cái nút cao su 2 và 3. dây dẫn được nối với cái chốt của biến thế 4 có điện thế 10.000–15.000V (từ đèn neon). Chốt kia của biến thế nối với lá nhôm dùng làm chớp phủ bên ngoài vỏ ống sinh hàn. Cần nối lá nhôm với đất bằng dây dẫn 6. dẫn oxy vào máy ozon qua nhánh 7. khi đã ozon hóa đi ra, qua nhánh thứ hai và ống 8.



Hình 49. Máy ozon làm bằng ống sinh hàn:

1. Dây dẫn bằng đồng thau; 2, 3. Ống dẫn cao su; 4. Biến thế; 5. Lá nhôm; 6. Dây dẫn; 7. Ống dẫn oxy vào; 8. Ống dẫn khí ra.

Khi cần thiết, có thể mắc nhiều máy ozon loại này thành bộ, mắc theo kiểu nối tiếp qua các dây dẫn có vỏ cách điện.

Tốc độ oxy trong tất cả các trường hợp là 50–1000*ml*/*phenolphtalein*. Hàm lượng ozon trong khí đi ra là 3–5%. Điện thế 5.000–15.000V. dòng điện dùng cho biến thế có cường độ 5–7A.

PALADI CLORUA

Palladium chloratum *Palladium chloride* *Palladium chlorid*

$PdCl_2$ TLPT 177,6

Tính chất

$PdCl_2.2H_2O$ là những tinh thể lăng trụ nâu đỏ, dễ mất nước và biến thành $PdCl_2$ khan. Dung dịch $PdCl_2$ hấp thụ lượng lớn CO, CH_4, C_2H_4, H_2S, O_2 và các khí khác. $PdCl_2$ dễ bị chất (HCOOH, CH_3OH và các chất khác...) khử đến kim loại.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT BHC 2323–50 thành phẩm hạng *t.k* phải chứa ít nhất 59% Pd. Để phân tích, người ta hòa tan 0,25*g* thành phẩm trong 10*ml* axit clohydric ấm (t.l riêng 1,05) và pha loãng dung dịch với nước thành 100*ml*. Thêm 100*ml* dung dịch rượu dimetylglyoxim 1%, đun nóng 1 giờ trên nồi cách thủy và lọc nóng dung dịch. Rửa kết tủa với nước nóng, nung và cân Pd dưới dạng kim loại.

Điều chế

Rửa 2,5*g* kim loại paladi bằng axit clohydric đặc trong vòng 1 giờ. Chuyển kim loại vào bình, thêm 13*ml* axit clohydric (*t.k.p.t*, t.l riêng 1,19) và 4,5*ml* HNO_3 (*t.k.p.t*, t.l riêng 1,34), đậy bình bằng miếng kính và để yên vài giờ. Sau đó khuấy trộn chất lỏng và đun nóng trên nồi cách thủy đến ngừng tan. Rót lấy dung dịch và cô trên nồi cách thủy đến khô, sau khi đậy cốc bằng cái phễu để tránh bụi rơi vào dung dịch. Khi bắt đầu kết tinh, thì thêm 5*ml* axit clohydric (*t.k.p.t*, t.l riêng 1,19) và liên tục khuấy. Nghiền khối khi đang còn ẩm và sấy khô trên nồi cách thủy.

Bã khô hòa tan trong hỗn hợp 2*ml* axit clohydric và 18*ml* nước, đun nóng 1 giờ, rót lấy dung dịch và nếu cần, thêm nước và axit clohydric vào bã. Dung dịch lọc qua giấy lọc không tan, làm bay hơi, đề phòng khỏi bụi như đã nói ở trên, và ban đầu sấy khô trên nồi cách thủy cho đến khi hết mùi HCl, sau đó trong tủ sấy ở 100–120°, thỉnh thoảng tán nhỏ. Thu được 4*g*, nghĩa là một lượng đáng kể.

Cần phải bảo quản $PdCl_2$ trong các ống thủy tinh hàn kín.

PHÈN CROM – KALI

(Muối kép của crom sunfat và kali sunfat)

Alumen chromicum *Chorom alum* *Chrom alaun*
Kalium chromalaun



$K_2SO_4.Cr_2(SO_4)_3.24H_2O$(*) TLPT 998,87

Tính chất

$K_2SO_4.Cr_2(SO_4)_3.24H_2O$ là những tinh thể hình tám mặt tím sẫm, khi cho ánh sáng truyền qua thì nó có màu đỏ tía. T.l riêng 1,842 ở 20,8° tan trong nước (14,3% ở 15°). Tại 75°, dung dịch có màu lục, nhưng sau khi để nguội qua vài ngày, lại có màu tím.

Để ngoài không khí, phèn bị lên hoa, phủ một lớp mỏng màu tím. Khi đun nóng tới 100° thì nó có màu lục do mất một phần nước. Sự mất nước hoàn toàn chỉ xảy ra ở 350°. Khi đun quá 350°, muối có màu vàng lục và không còn khả năng hòa tan trong nước nữa.

Bảng 320 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $K_2SO_4.Cr_2(SO_4)_3$*

$K_2SO_4.Cr_2(SO_4)_3$ %	d_4^{15}	$K_2SO_4.Cr_2(SO_4)_3$ %	d_4^{15}
1	1,0086	6	1,0573
2	1,0182	8	1,0773
4	1,0376		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

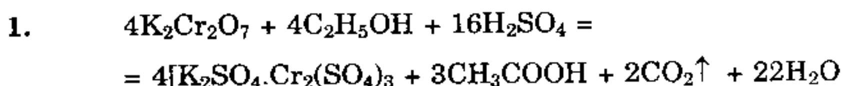
Theo TCQG 4162–48, thành phẩm phải chứa ít nhất 98% $K_2SO_4.Cr_2(SO_4)_3$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,005	0,01
Sắt (Fe)	0,01	0,05
Chất kết tủa với amoniac ($Al_2O_3 + Fe_2O_3$)	0,05	0,15
Canxi (Ca)	0,005	0,01

(*) Hoặc $KCr_2(SO_4)_3.12H_2O$, TLPT 499,43

Điều chế



1. $$4K_2Cr_2O_7 + 4C_2H_5OH + 16H_2SO_4 =$$
$$= 4[K_2SO_4.Cr_2(SO_4)_3 + 3CH_3COOH + 2CO_2\uparrow + 22H_2O$$

để điều chế thành phẩm hạng *tinh khiết,* người ta rót 180*ml* H_2SO_4 (*kỹ thuật,* t.l riêng 1,84) vào một dung dịch đã lọc chứa 250*g* $K_2Cr_2O_7$ *kỹ thuật* trong 1600*ml* nước nóng và tiếp tục tiến hành trong tủ hút bằng cách thêm từ từ gần 150*ml* rượu 85%. Phản ứng được coi là kết thúc khi chất lỏng có màu lục sẫm và khi tiếp tục thêm rượu vào cũng không sủi bọt. Vừa làm bay hơi dung dịch vừa cho không khí sục qua đến khi đuổi hết mùi của axit axetic, thêm nước cho tới t.l riêng của dung dịch là 1,5 ở 70° và để yên cho kết tinh lâu (từ 10 đến 15 ngày).

Làm vỡ những vỏ tinh thể vừa thoát ra, lọc và cẩn thận làm khô trong không khí, không để xảy ra lên hoa. Cứ 100*ml* nước cái được nhỏ thêm 0,5*ml* H_2SO_4 (t.l riêng 1,84), cô đến t.l riêng 1,5 và cho kết tinh như đã mô tả ở trên.

Thu được 800*g*.

2. Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta hòa tan 100*g* $K_2Cr_2O_7$ trong 950*g* H_2SO_4 15% được đun nóng vừa phải. Rót từ từ dung dịch thu được vào bát chứa 100*ml* rượu nhúng trong nước lẫn với nước đá. Khi đó phần lớn tinh thể lắng xuống dưới dạng vẩn đục tinh thể.

Cô dung dịch nước cái có chứa 5% HNO_3 (để tránh chuyển thành dạng xanh lục) và trộn với một thể tích tương đương rượu. Sau một ngày đêm, phèn sẽ kết tinh; hòa tan nó trong nước ấm (không quá 40°), và để yên dung dịch cho bay hơi chậm lại chỗ ấm (25–30°).

PHÈN NHÔM–AMONI

(Muối kép của nhôm sunfat và amoni sunfat)

Alumen ammoniacale | *Ammonium alum Aluminium ammonium* | *Ammoniakalaun sulfate*


$(NH_4)_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$(*) TLPT 966,69

tính chất

$(NH_4)_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$ là những tinh thể không màu hình tám mặt, t.l riêng 1,645, tan trong nước. Tại 29° phèn nóng chảy trong nước kết tinh của nó, tại 120° mất 20 phân tử nước, và tới 200° tạo ra một khối phèn khan, xốp. Nung mạnh sẽ tạo ra Al_2O_3, còn H_2O, SO_3 và NH_3 bay đi.

Bảng 321 – *Độ tan $(NH_4)_2SO_4.Al_2(SO_4)_3$ trong nước*

t°C	$(NH_4)_2SO_4.Al_2(SO_4)_3$ %	t°C	$(NH_4)_2SO_4.Al_2(SO_4)_3$ %
0	2,6	50	13,7
10	4,4	60	17,7
15	5,3	70	21,8
20	6,3	80	26,5
25	7,4	90	34,1
30	8,5	100	42,2
40	11,3		

Bảng 322 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $(NH_4)_2SO_4.Al_2(SO_4)_3$*

$(NH_4)_2SO_4.Al_2(SO_4)_3$ %	d_4^{15}	$(NH_4)_2SO_4.Al_2(SO_4)_3$ %	d_4^{15}
1	1,0079	4	1,0348
2	1,0167	6	1,0533

(*) Hoặc $NH_4Al_2(SO_4)_2.H_2O$, TLPT 453,34

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Lượng tạp chất tối đa cho phép $(NH_4)_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$ (Theo TCQG 4238–48) là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,001	0,004
Sắt (Fe)	0,0005	0,001
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0005	0,001
Asen (As)	0,00005	0,0001
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	0,1	0,2

Điều chế

Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta sử dụng phương pháp sau đây. Hòa tan 500*g* $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ kỹ thuật trong 750*ml* nước (80°). Lọc (hay lọc hút), cố gắng sao cho thu được nước lọc hoàn toàn trong suốt.

Pha riêng một dung dịch lọc sạch chứa 100*g* $(NH_4)_2SO_4$ kỹ thuật trong 200*ml* nước. Cô cả hai dung dịch đến khi xuất hiện những tinh thể đầu tiên hòa tan chúng với một lượng nước tối thiểu. Rồi trộn hai dung dịch với nhau(*) và làm bay hơi trên nồi cách thủy ở 80° cho đến khi suất hiện váng tinh thể. Khuấy mạnh khi để nguội tới 15–20°. Lọc lấy kết tủa tinh thể nhỏ của phèn và rửa với 100*ml* nước ướp đá. Sẽ thu được gần 500*g* tinh thể. Hòa tan nó vào 750*ml* nước, cô dung dịch và để nguội, như đã nói ở trên, lọc lấy muối và rửa với nước.

Hòa tan các tinh thể thu được (gần 440*g*) trong 650*ml* nước, lại cô, nhưng cho kết tinh không khuấy trộn (để tạo ra những tinh thể lớn hơn). Lọc lấy tinh thể, rửa bằng 50*ml* nước và làm khô ở nhiệt độ phòng trong một thời gian ngắn (việc làm khô kéo dài có thể dẫn tới sự lên hoa). Thu được 340*g*.

(*) Có những chỉ dẫn nói rằng, không cần tuân theo những tỷ lệ hợp thức đặc biệt chính xác, vì khi có dư một trong các cấu tử trong một khoảng lớn các tỷ lệ giữa $Al_2(SO_4)_3$ và $(NH_4)_2SO_4$ thì phèn vẫn lắng xuống một cách tinh khiết.

PHÈN NHÔM – KALI

(Phèn kali, muối kép của nhôm sunfat và kali sunfat)

Alumen kalicum *Potassium Aluminium potassium sulfate* *Kalialaun Alaun*

$K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$(*) TLPT 948,81

Tính chất

$K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$ là những tinh thể lớn, trong suốt, không màu, hình tám mặt, có t.l riêng 1,751, vị ngọt xít. Tan ít trong nước lạnh và tan rất tốt trong nước nóng. Hầu như không lên hoa ngoài không khí, nhưng dễ mất nước kết tinh khi đun đến 120°, biến thành bột phèn "rang" màu trắng khó tan trong nước. T chảy 92° (trong nước kết tinh).

Bảng 323 – *Độ tan $K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3$ trong nước*

t°C	$K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3$ %	t°C	$K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3$ %
0	3,1	50	19,3
10	4,4	60	26,7
15	4,8	70	33,0
20	5,7	80	42,2
25	6,6	90	51,0
30	9,2	100	71,4
40	12,0		

Bảng 324 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3$*

$K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3$ %	d_4^{19}
1	1,0097
2	1,0174
3	1,0270
4	1,0369
5	1,0465

(*) Hoặc $KAl(SO_4)_2$, TLPT 474,40

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4329–48, khi qui ra thành phẩm khan, phèn phải chứa ít nhất 19,5% và nhiều nhất 20,2% Al_2O_3; lượng hao hụt khi làm khô phải không quá 46%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$ qui ra dạng ngậm nước là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,001	0,004
Muối amoni (NH_4)	0,005	0,01
Sắt (Fe)	0,001	0,002
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001	0,002
Asen (As)	0,00005	0,001
Axit sunfuric tự do (H_2SO_4)	0,2	0,2

Điều chế

1. Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta trộn lẫn những dung dịch đã lọc chứa 100*g* $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ kỹ thuật trong 200–300*ml* nước và 28–30*g* K_2SO_4 kỹ thuật trong 300*ml* nước. Cô dung dịch trên nồi cách thủy đến bắt đầu kết tinh và vừa làm nguội nhanh vừa khuấy. Lọc hút lấy các tinh thể, hòa tan trong một lượng nước nóng tối thiểu và để nguội. Thành phẩm còn lại được kết tinh lại ba lần nữa. Nếu nguyên liệu đầu là $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ hạng thuốc thử thì không nhất thiết phải kết tinh lại. Khi tận dụng các dung dịch cái sẽ thu được 100–110*g* thành phẩm.

2. Để điều chế, người ta hòa tan 200*g* phèn kỹ thuật và 200*ml* nước nóng, lọc và để nguội, khi đó sẽ lắng xuống gần 175*g* sản phẩm tinh khiết. Rửa sơ các tinh thể với nước cất lạnh và làm khô.

3. Để điều chế những phèn khan ("rang") người ta đun muối ngậm nước trong chén platin. Đầu tiên phèn chảy trong nước kết tinh của nó, rồi mất nước, đồng thời phồng lên. Khối xốp nhẹ tạo ra được đem nghiền trong cối.

PHÈN SẮT – AMONI

(Muối kép của amoni sunfat và sắt (III) sunfat)

Ferrum sulfuricum oxydatum ammoniatum	*Ferric ammonium alum*	*Eisenammonalaum Eisenammoniumsulfat Eisenalaun*

$(NH_4)_2SO_4.Fe_2(SO_4)_3.24H_2O$(*) TLPT 964,43

Tính chất

$(NH_4)_2SO_4.Fe_2(SO_4)_3.24H_2O$ là những tinh thể hình tám mặt, dưới dạng tinh khiết thì không màu, nhưng thường có màu tím sáng(**), t.l. riêng 1,719. Khi để ngoài không khí bề mặt trở thành màu nâu sáng. Ở 33^0 biến thành màu nâu, ở $39 - 41^0$ nóng chảy. Ở 150^0 diễn ra hiện tượng mất 23 phân tử nước, ở 750^0 tạo thành phèn khan.

Tan trong nước (25% ở 15^0), không tan trong rượu.

Bảng 325

$(NH_4)_2.Fe_2(SO_4)_3$ %	d_4^{15}
1	1,007
2	1,016
4	1,032
6	1,050
8	1,068
10	1,086
12	1,104
14	1,122
16	1,141
18	1,161
20	1,181

(*) Hoặc $NH_4Fe(SO_4)_3.12H_2O$, TLPT 482,21

(**) Vecne giải thích màu là do có mặt ion phức tạp $[Fe(O_2H_4)_6]^{3+}$. Những tác giả khác cho rằng màu phụ thuộc vào các vết mangan.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

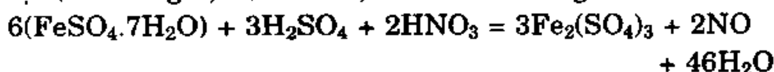
Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm (theo TCQG 4205 – 48) là %:

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01	0,15
Clorua (Cl)	0,0005	0,001	0,005
Sắt hóa trị hai (Fe)	0,001	0,002	0,005
Đồng (Cu)	0,002	0,005	0,01
Kẽm (Zn)	0,003	0,005	0,01
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	0,05	0,05	0,2

Điều chế

Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.h.h* người ta sử dụng phương pháp sau đây

Hòa tan 200*g* $FeSO_4.7H_2O$ kỹ thuật vào 400*ml* nước nóng (70 – 80^0) trong một bát sứ dung tích 1*l* và lọc qua giấy lọc kép. Thêm vào nước lọc 22*ml* H_2SO_4 (t.l. riêng 1,84), đun nhẹ đến 30 – 35^0 và để oxy hóa Fe^{2+}, người ta rót từ từ 25 – 30*ml* HNO_3 kỹ thuật (t.l. riêng 1,38) vào đó, tiến hành trong tủ hút.



$$6(FeSO_4.7H_2O) + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + 46H_2O$$

Đầu tiên dung dịch trở nên nâu sẫm, rồi đến cuối phản ứng có màu nâu hơi đỏ. Kiểm tra mức độ oxy hóa hoàn toàn của Fe^{2+} bằng cách nhỏ thêm $K_3Fe(CN)_6$ vào mà không thấy có kết tủa màu chàm là được.

Cô dung dịch trên nồi cách thủy ở 80^0 đến trạng thái như mật để đuổi hết HNO_3 và các nitơ oxyt, thêm 200*ml* nước và lại cô đến khi xuất hiện váng tinh thể. Rót 150*ml* nước vào dung dịch $Fe_2(SO_4)_3$ bão hòa vừa thu được, và thêm vào đó dung dịch nóng đã lọc chứa 32*g* $(NH_4)_2SO_4$ kỹ thuật trong 80*ml* nước và 0,5 – 1*ml* H_2SO_4 đặc. Dùng đũa thủy tinh khuấy kỹ hỗn hợp, để nguội từ từ tới 0^0 và lọc lấy các tinh thể thoát ra.

Thu được 240 – 250*g*.

Muốn tinh chế cho hết Cl^- và NO_3^- thì hòa tan muối vào 200 – 220*ml* nước ấm, axit hóa nhẹ bằng H_2SO_4 và để nguội đến 0^0. Lọc lấy các tinh thể và làm khô trong thời gian ngắn trên giấy da ở nhiệt độ phòng.

Thu được 200*g* (80%).

PHOTGEN

(Cacbonyl clorua)

Phosgene	*Phosgen*
Carbon oxychloride	*Kohlenoxychlorid,*
	Carbonylchlorid
	Chlorkohlenoxyd
$COCl_2$	TLPT 98,924

Tính chất

$COCl_2$ là chất khí không màu, độc, có mùi cỏ thối. T chảy –126^0, T sôi $+8{,}2^0$ ở 760*mmHg*. T.l. riêng 1,43 ở 0^0. Tan ít trong nước, tan nhiều hơn trong các hydrocacbon (benzen, toluen, v.v...). Bị nước phân hủy thành CO_2 và HCl.

Thở phải một lượng nhỏ $COCl_2$ đã rất nguy hiểm, vì photgen có tác dụng tích lũy lâu trong cơ thể. Khi đó vị giác mất khả năng phân biệt.

Cần phải cho người bị ngộ độc nằm hoàn toàn yên tĩnh. Nên cho thở hơi rượu và thở oxy.

Nồng độ photgen tối đa cho phép trong không khí ở xí nghiệp là 0,0005*mg/l*.

Điều chế

Photgen rất độc! Chỉ thở phải một lượng rất nhỏ cũng bị ngộ độc, khi thở phải nhiều thì chết.

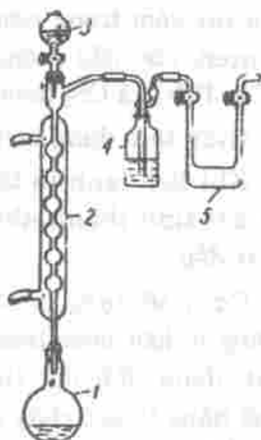


$$2CCl_4 + 2SO_3 = 2COCl_2 + (SO_2Cl)_2O$$

Đun nóng 100*ml* cacbon tetraclorua (CCl_4) trong bình cầu đáy tròn dung tích 300*ml* có lắp một ống sinh hàn quả bầu mài

nhám 2 *(h.50)* ở trên nồi cách thủy *(ở trong tủ hút!)* cho đến sôi mạnh, sau đó từ phễu nhỏ giọt có đầu vuốt nhọn, người T chảy nhỏ từng giọt đến hết 120*ml* oleum (có 80% SO_3 tự do) trong khoảng 2 – 3 giờ.

Để giữ hơi SO_3 và $(SO_2Cl)_2O$ (pyrosunfuryl clorua) lại, người ta cho khí photgen đi qua bình rửa 4 chứa H_2SO_4 đặc, sau đó khí đi vào bình thu 5, nhúng trong một hỗn hợp sinh hàn nước đá với muối. Bình rửa ít nhiều bị nóng lên, nên cần làm nguội nó bằng nước lạnh.



Hình 50. Dụng cụ để điều chế photgen:

1.Bình cầu đáy tròn; 2.Ống sinh hàn quả bầu; 3.Phễu nhỏ giọt; 4.Bình rửa; 5.Bình thu.

Khi nối các ống thủy tinh cần phải đặt tiếp xúc nhau và có những ống cao su bọc bên ngoài để giữ chặt khỏi hở.

Photgen dễ hóa lỏng ở trong bình thu, nên có thể tách khỏi các khí khác. Khi đã rót hết tất cả oleum và khí đã thoát ra gần hết, người ta đun sôi chất lỏng để tách photgen hòa tan.

Đem chưng cất để đuổi hết lượng CCl_4 và pyrosunfuryl clorua có trong photgen thô. Muốn vậy, rót sản phẩm thô vào bình cầu rồi đem chưng cất, đun nóng bình cầu bằng tay, lại cho photgen khí đi qua bình rửa đựng H_2SO_4 một lần nữa, rồi ngưng tụ lại bằng hỗn hợp sinh hàn.

PHOTPHO

Phosphorus *Phosphorus* *Phosphor*

P TLNT 30,975

Người ta cho biết photpho dưới một số dạng thù hình:

A. Photpho trắng

Tính chất

Photpho trắng là chất không màu, trong suốt, có ánh mỡ, t.l. riêng 1,83. T chảy 44,5^0, T sôi 280,5^0. Khi cất trữ (dưới nước) ít

nhiều bị vàng, vì thế người ta thường gọi là photpho "vàng". Photpho trắng bay hơi theo hơi nước, mùi giống mùi tỏi.

Bốc cháy ngoài không khí ở 60^0. Hầu như không tan trong nước, tan rất kém trong rượu và trong glyxerin, tan khá hơn nhiều trong benzen, ete, dầu thông và trong các dầu cứng. Dễ tan trong S_2Cl_2, PCl_3, PBr_3 và CS_2 (một phần t.l. hòa tan 18 phần t.l. P).

Giấy tẩm dung dịch P trong CS_2 sẽ tự bốc cháy khi để khô.

Khi làm lạnh từ từ các dung dịch dầu dễ bay hơi, thì photpho sẽ kết tinh thành những tinh thể hình tám mặt và hình thoi 12 mặt đều.

Cách sử dụng photpho trắng (vàng). Người ta cất trữ photpho trắng ở dưới nước trong những lọ làm bằng thủy tinh màu nâu, có nút nhám. *Rất độc* (liều lượng có thể làm chết người là 0,1g), có khả năng tự bốc cháy ngay cả ở nhiệt độ thấp. Photpho cháy sẽ gây ra những vết bỏng đau và khó chữa, trong một số trường hợp có thể nguy hiểm đến tính mạng. Bởi vậy, khi sử dụng photpho trắng luôn luôn phải rất cẩn thận và thận trọng *(đeo kính, đi găng)*. Không bao giờ cầm photpho bằng tay trần. Phải dùng cặp để gắp những thỏi hoặc những cục photpho ra khỏi lọ và lập tức phải cho nó vào trong chậu có thành dày (hoặc cốc sứ nông hay cối sứ) đựng đầy nước. Trong trường hợp cần thiết, người ta dùng dao để cắt photpho ở dưới nước. Khi cắt dùng cặp để giữ cục photpho; dao cần được đun nóng nhẹ bằng cách nhúng vào nước nóng. Gắp cục photpho bỏ sang bình phản ứng, lượng photpho còn lại cần phải lập tức bỏ lại bình chứa nó, sau đó đậy ngay bình lại.

Nếu thí nghiệm đòi hỏi photpho khô, thì ép nhanh (!) cục photpho giữa hai tờ giấy lọc.

Khi photpho cháy thì cần phải dập tắt bằng nước. Bởi vậy khi làm việc với photpho, cần phải có sẵn một cốc và một chậu đựng đầy nước.

Các vết bỏng do photpho gây ra phải được rửa – khác với các vết bỏng khác (nhanh chóng (!) và cẩn thận (!), đầu tiên rửa

bằng nước(*), sau đó bằng dung dịch clorua vôi loãng. Ở những vết bỏng có chảy máu, thì không được cầm máu lại; trái lại, cần phải cho máu chảy để ngăn ngừa không cho photpho đi sâu hơn trong cơ thể. Khi bị bỏng hay ngộ độc bởi photpho thì cần phải nhanh chóng cấp cứu và đưa đến các bác sĩ.

Tinh chế

1. Photpho đựng trong những bình bằng sắt tây bán ở thị trường, thường có phủ một lớp bột đen.

Trước khi dùng, cần ngâm khoảng một ngày đêm trong HNO_3 5%, sau đó rửa bằng nước cất.

2. Muốn làm mất màu photpho đã bị vàng vì để lâu, cần phải làm nóng chảy nó (100 phần t.l) ở dưới nước, cứ 100 phần t.l nước có chứa 3,5 phần t.l $K_2Cr_2O_7$ và 3,5 phần t.l H_2SO_4.

3. Muốn điều chế photpho hạt, người ta cho nó vào trong bình thủy tinh có thành dày và nút nhám, rót nước nóng (50^0) hoặc dung dịch nước ure [$CO(NH_2)_2$] vào, và sau khi đã đậy chặt bình, người ta lắc mạnh (tốt hơn hết là dùng máy lắc) đến khi photpho đã nóng chảy bị đông cứng lại. Khi đó thu được photpho dưới dạng viên nhỏ.

4. Muốn điều chế photpho thỏi, người ta làm những ống tiêm bằng thủy tinh đường kính 7 – 8*mm*, bên trong có một cái pittông làm bằng nút chai, quấn nút bằng chỉ gai hoặc bằng dây amiăng và cắm chặt nó vào một que sắt dày.

Cho những mảnh photpho vàng vào cốc sứ, rót nước nóng vào rồi đun nóng ở 65^0 cho đến nóng chảy. Nhúng ống tiệm vào trong photpho đã nóng chảy, kéo từ từ pittông lên để hút photpho vào ống. Sau đó đưa nhanh ống tiêm có photpho sang bình nước ướp đá để ở ngay bên cạnh. Sau khi để nguội ấn thỏi photpho ra một lọ nước.

(*) Tốt hơn hết đầu tiên rửa vết bỏng bằng dung dịch $KMnO_4$ hoặc $AgNO_3$ 10%, rồi sau đó rửa bằng nước.

Làm việc với photpho vàng nóng chảy phải hết sức cẩn thận. Cần phải có sẵn một thùng cát để dập tắt photpho khi bốc cháy.

B. Photpho đỏ

Tính chất

Photpho đỏ là chất bột tinh thể màu đỏ sẫm, t.l. riêng 2,20. Không tan trong nước và trong rượu, cũng như (khác với photpho vàng) trong CS_2 và trong các dung môi hữu cơ. Không độc.

Điều chế

Photpho đỏ được điều chế bằng cách đun nóng photpho trắng ở 250^0. Muốn tiến hành quá trình ở trong phạm vi phòng thí nghiệm, người ta cho photpho trắng và khô vào trong bình cầu đậy bằng nút có hai lỗ và nhúng bình trong nồi cách dầu. Cho một dòng CO_2 khô đi vào trong bình cầu đến khi đuổi hết không khí ra khỏi bình. Đậy ống dẫn khí lại rồi đun nóng bình cách dầu.

Đem đun nóng 30 – 40 giờ ở 250 – 260^0, photpho đã nóng chảy sẽ chuyển hầu như hoàn toàn sang dạng đỏ.

Muốn tách nó ra khỏi lượng photpho trắng còn lại không bị biến đổi, thì cần phải thêm một ít CS_2, sau đó thêm dung dịch $CaCl_2$ t.l. riêng 1,349 – 1,384 vào. Dung dịch P trắng trong CS_2 nổi lên trên, photpho đỏ còn lại ở dưới đáy; lọc hút, rửa bằng nước rồi sấy khô trong chân không trên nồi cách thủy.

(Sử dụng dung dịch P trắng trong cacbon disunfua phải cẩn thận, vì khi dung môi bay hơi đi, thì P còn lại dưới dạng phân tán nhỏ sẽ tự bốc cháy).

C. Photpho keo

Điều chế

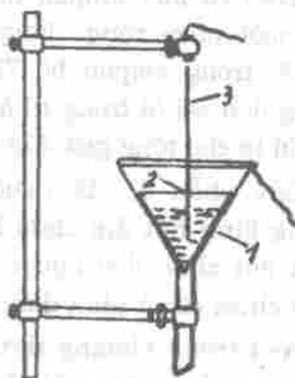
1. Đặt hình nón bằng nhôm 2 vào trong phễu thủy tinh 1, đậy kín phễu thủy tinh bằng một tấm kính phẳng mài nhẵn ở chỗ tiếp xúc với miệng phễu. Rót photpho đỏ trong alcol izobutylic vào trong hình nón. Tấm thủy tinh có khoét một lỗ ở chính giữa, qua lỗ đó, người ta nhúng một dây nhôm 3 vào trong photpho, nhưng không chạm vào hình nón. Phễu thủy tinh được

cách điện và được giữ chặt như ở *h.51*. Nối bình nhôm và dây với một nguồn điện qua cuộn cảm, khi đó trong chất lỏng sẽ phát tia lửa điện. Nên nối dây nhôm với đất để có thể điều chỉnh nó bằng tay trần.

Dung dịch keo vừa điều chế được hầu như là không màu (vàng nhạt) dưới ánh sáng truyền qua, và có màu đỏ dưới ánh sáng phản chiếu.

2. Thêm rất từ từ 998*ml* CH_3COOH kết tinh được vào trong một dung dịch chứa 0,03*g* photpho vàng trong 2*ml* benzen, thu được một xon bền. Có thể thay đổi lượng photpho, benzen và CH_3COOH cho đến khi đạt tỷ lệ 3 : 200 : 800.

3. Rót nhanh 5 – 25*ml* dung dịch rượu photpho đã bão hòa ở nhiệt độ sôi vào trong 1*l* nước lạnh, khuấy mạnh chất lỏng. Tùy theo lượng dung dịch rượu mà có thể điều chế các xon có độ phân tán khác nhau.



Hình 51. Dụng cụ để điều chế photpho keo:
1. Phễu thủy tinh
2. Hình nón bằng nhôm
3. Dây nhôm

PHOTPHO PENTABROMUA

Phosphorus pentabromatus	*Phosphorus pentabromide*	*Phosphor pentabromid*

PBr_5 TLPT 430,555

Tính chất

PBr_5 là một khối tinh thể (các tinh thể thuộc hệ tà phương) có màu từ vàng đến đỏ da cam. Đun nóng thì phân hủy thành PBr_5 và Br_2. T hủy 106^0. Bị nước phân hủy tạo thành H_3PO_4 va HBr.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BĐD 57 – 49, thành phẩm hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất là 91% brom và không quá 0,7% clorua (Cl).

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng *"tinh khiết"*, người ta làm như sau:

Trên cổ một ampun dung tích $50cm^3$, người ta lắp một phễu rộng, đựng đầy tuyết để làm lạnh *(h.52)* trong ampun bỏ 75*g* PBr_3 tinh khiết, đun nóng đến sôi *(ở trong tủ hút!)* và từ phễu nhỏ giọt, người ta cho từng giọt 47*g* brom *(t.k.h.h)* xuống.

Lấy phễu đi, để nguội ampun khoảng 30*ph* trong bình hút ẩm chứa H_2SO_4, đậy ampun bằng một nút chai, dốc ngược đáy lên phía trên, (đặt một chiếc cốc ở phía dưới) rồi để yên một đêm.

Nếu trong khoảng thời gian đó mà ở trên nút có ngưng lại một chất lỏng (PBr_3 dư) thì mở nút cho chất lỏng chảy xuống, rồi để ampun đã đậy kín một ngày đêm nữa. Nếu không thấy có chất lỏng xuất hiện nữa, thì hàn ampun lại.

Hiệu suất gần 100%.



Hình 52: Dụng cụ để điều chế phospho pentabromua

PHOTPHO PENTACLORUA

Phosphorus pentachloratus	*Phosphorus pentachloride*	*Phosphor pentachlorid*

PCl_5 TLPT 208,260

Tính chất

PCl_5 là một khối tinh thể rắn màu trắng, hoặc hơi vàng, t.l. riêng 2,114 (ở 25^0). Các tinh thể PCl_5 thuộc hệ tứ phương. Hút hơi ẩm ngoài không khí rất mạnh và phân hủy thành $POCl_3$ và HCl. Nóng chảy ở 163^0 dưới áp suất; thăng hoa ở 150^0 (ở 760*mmHg*) đồng thời bị phân hủy một ít; ở 300^0 hoàn toàn phân hủy thành PCl_3 và Cl_2.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BĐD 386 – 41, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất là 99,5% PCl_5, và phải thử để đảm bảo không có các sunfat ở trong thành phẩm.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong PCl_5 *t.k.p.t* như sau (%):

Photpho triclorua (PCl_3)	0,03
Chất bã không bay hơi	0,1
Sắt (Fe)	0,002

Cách bảo quản

Cần cất trữ PCl_5 trong những lọ thủy tinh đã sấy khô và nút chặt, có gắn parafin hoặc mài nhám và bôi vazơlin. Nếu không tránh được hơi ẩm thì thành phẩm sẽ bị phân hủy hoàn toàn ngay lập tức: hydro clorua được tạo thành sẽ làm tăng áp suất ở trong lọ và làm bắn nút lên, vì thế hơi ẩm của không khí sẽ đi vào lọ và tác dụng với thành phẩm.

Điều chế

1. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t*, người ta làm như sau:

Rót PCl_3 vào một bình có miệng rộng, thành dày và đã được làm lạnh, rồi cho clo (đã sấy khô bằng H_2SO_4) đi vào PCl_3 một ống dẫn khí rộng, đầu ống không được nhúng vào chất lỏng, vì như thế các tinh thể PCl_5 sẽ bám đầy ống. Khi khối chất đã biến thành hồ nhão, người ta dùng một đũa thủy tinh dày để khuấy, lại cho clo đi qua nữa và cứ làm như thế cho đến khi thu được sản phẩm tinh thể hoàn toàn khô.

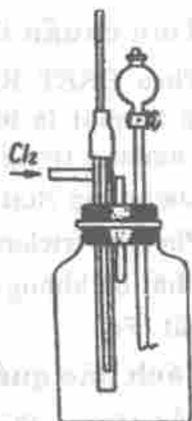
Phản ứng có thể coi là kết thúc, khi khí clo nằm một ngày đêm trong bình và trên thành phẩm đã nghiền nhỏ – không còn bị hấp thụ nữa. Cho CO_2 khô đi qua để đuổi lượng khí clo dư.

Cách điều chế PCl_5 tiện lợi hơn như sau *(h.53)*.

Đậy bình có nút nhám bằng một nút cao su, nút này có rãnh ở bên và có khoan hai lỗ; một lỗ cắm phễu nhỏ giọt để nhỏ từng giọt PCl_3 vào, lỗ kia cắm ống dẫn khí clo.

Bên trong ống dẫn khí có một đũa thủy tinh ở thể chuyển dịch được nhờ có một đoạn ống cao su, đũa này dùng để lau sạch đầu cuối ống dẫn khí, nếu có các tinh thể PCl_5 chét vào bịt kín ống.

Mỗi một giọt PCl_3 rơi xuống, sẽ phải gặp một lượng clo dư. Khi phản ứng xong còn cho clo đi qua *3ph* nữa, sau đó lấy nút cao su đi, đậy bình bằng nút nhám, bôi vazơlin vào chỗ nhám.



Hình 53: Dụng cụ để điều chế photpho pentaclorua.

2. Tiến hành như phương pháp 1, nhưng thay thế PCl_3, người ta cho một dung dịch chứa 150*g* photpho trắng trong 600*ml* CS_2 (tránh lửa!) vào trong một bình có thành dày. Khi khí clo qua bình, người ta dùng nước để làm cho bình lạnh đi một ít. Nhưng cần phải nhớ rằng nếu làm lạnh quá thì ở trong thành phẩm có thể có tạp chất photpho tự do và nó có thể gây ra nổ. Đầu tiên PCl_3 được tạo thành, sau đó từ dung dịch PCl_3 trong CS_2 sẽ rơi xuống những tinh thể PCl_3 dưới dạng khối màu trắng vàng. Khi clo không bị hấp thụ nữa, thì phản ứng kết thúc. Chuyển khối chất đã phản ứng sang bình cầu, đun trên nồi cách thủy để cất CS_2 bảo quản PCl_5 còn lại trong những lọ đã sấy khô.

PHOTPHO SUNFUA

Phosphorus *Phosphorus sulfide* *Phosphor trisulfid*


P_4S_3 TLPT 220,098

Tính chất

P_4S_3 là một khối chất màu đen, giòn và nặng. Ở dạng hoàn toàn tinh khiết (ví dụ, kết tinh lại từ naphtalen nóng chảy) là những

tinh thể màu vàng, t.l. riêng 2,03. T chảy 172,5^0, T sôi 407^0. Bốc cháy khi đun mạnh ngoài không khí. Bị dính lại và bị phân hủy cho H_2S thoát ra khi phơi ngoài không khí. Không tan trong nước, trong axit clohydric và sunfuric, tan trong cacbon disunfua; hòa tan có phân hủy trong HNO_3 và trong các dung dịch kiềm.

Điều chế

Trộn lẫn 310*g* photpho đỏ với 480*g* lưu huỳnh hoa rồi dùng thìa cho vào chén đã đun nóng trước trên đèn khí. Sau khi cho mỗi một lượng chất vào chén phải dùng nắp đậy chén lại; phản ứng sẽ bắt đầu ngay lập tức. Sau khi cho hết tất cả hỗn hợp vào chén, phải làm lạnh như thế nào để khối chất ở trạng thái lỏng và rót nó ra một tấm sắt.

Cất sản phẩm đã hóa rắn nhưng hãy còn nóng ra thành từng cục và cho vào lọ đậy chặt.

PHOTPHO TRIBROMUA

Phosphorus tribromatus	*Phosphorus tribromide*	*Phosphor tribromid*

PBr_3 TLPT 270,723

Tính chất

PBr_3 là một chất lỏng không màu, linh động, có mùi xốc, ăn da mạnh, t.l. riêng 2,85, bốc khói mạnh ngoài không khí. T chảy – 40^0, T sôi 172,9^0. Nó để lại trên da những vết màu da cam, tan trong ete, axeton, clorofom, benzen, cacbon disunfua và cacbon tetraclorua. Khi bị nước phân hủy giải phóng ra nhiều nhiệt và tạo thành axit photphorơ và HBr. Bị rượu phân hủy thành H_3PO_3 và C_2H_5Br.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BHC 58 – 40, thành phẩm *tinh khiết* phải chứa ít nhất 99% PBr_3, tạp chất PCl_3 được phép không quá 1%. T sôi của thành phẩm là 174 ± 1^0 ở 750*mmHg*, t.l. riêng (d?trang 710) là 2,8885 ± 0,0005.

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng *tinh khiết* người ta sử dụng phương pháp sau đây:

Cho 100*g* photpho đỏ, khô vào trong một bình ba cổ cỡ nửa lít, có lắp ống sinh hàn ngược, phễu nhỏ giọt và ống dẫn khí. Tất cả các nút phải làm bằng amiăng, tốt hơn hết là nên dùng dụng cụ mài nhám *(h.54)*. Sau khi cho CO_2 khô vào bình, rút ống dẫn khí ra rồi đậy cổ bình bằng một nút cuộn bằng amiăng(*).

Hình 54. Dụng cụ để điều chế photpho tribromua.

Cho brom từ phễu nhỏ giọt xuống, đầu tiên cho xuống chậm, từng giọt, vì những giọt đầu tiên sẽ bùng lên mạnh, dần dần cho brom xuống nhanh hơn. Hơi brom màu nâu sẽ lập tức chiếm đầy bình; do đó photpho bị che kín bằng một lớp PBr_5 rắn, lớp này cản trở phản ứng tiếp tục. Khi đó cần phải đun nóng bình phản ứng, tiện lợi hơn cả đun trên phễu Babo (nồi cách không khí). Lúc bấy giờ xảy ra phản ứng:



$$3PBr_5 + 2P = 5PBr_5$$

Khi lớp PBr_3 tăng dần lên, phản ứng bắt đầu tiến hành điều hòa hơn. Nếu ở phần trên của bình có PBr_5 rắn đông lại, thì đừng cho brom vào nữa và nhớ đun bình cho đến khi PBr_3 sôi lên, thì PBr_5 sẽ bị cuốn xuống phía dưới, và chuyển thành PBr_3.

Khi phần lớn photpho đã đi vào phản ứng thì thôi đun và không cho brom xuống nữa. Nếu cần điều chế một lượng lớn PBr_3, thì cho thêm một lượng photpho mới vào, cho như thế nào để PBr_3 lỏng phủ kín hết tất cả photpho, rồi lặp lại tất cả các động tác như đã trình bày ở trên. Làm lạnh chất lỏng màu đỏ sẫm, rót ra ¾, thêm



Hình 54 Dụng cụ để điều chế photpho tribromua

(*) Không được cho nút quá sâu vào cổ bình, vì những điều kiện của phản ứng, amiăng sẽ dính rất chặt vào thuỷ tinh.

photpho vào phần còn lại rồi bắt đầu tổng hợp lượng PBr_3 mới.

Cất chất lỏng vừa rót ra ở trong dụng cụ mài nhám, thu phân đoạn 170 – 172^0 vào bình hứng có lắp bộ phận bảo vệ tránh hơi ẩm của không khí. Chất lỏng hơi đục có màu vàng vừa thu được lại đem cất một lần nữa trong chân không ở 10 – 25*mmHg*, sau khi đã thêm từ ba đến năm giọt brom vào. Đầu tiên có chất lỏng màu đỏ thoát ra nhưng đến khi xuất hiện chất lỏng màu hơi vàng, thì thay bình hứng và tiếp tục cất, thu lấy lượng PBr_3 trước khi nhiệt độ sôi tăng lên đột ngột.

Thu được gần 750*g*.

PHOTPHO TRICLORUA

Phosphorus trichloratus	*Phosphorus trichloride*	*Phosphor trichlorid*

PCl_3 TLPT 137,346

Tính chất

PCl_3 là chất lỏng không màu, dễ linh động, như nước, bốc khói ngoài không khí, làm kích thích (chảy nước mắt), T chảy –92^0, T sôi 76,6^0.

Trộn lẫn với ete, clorofom, benzen và cacbon disunfua theo bất kỳ tỉ lệ nào; bị nước và rượu phân hủy.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 91 – 41, thành phẩm dùng làm thuốc thử phải có t.l. riêng (d_4^{20}) 1,58, T sôi 75 – 77^0 và phải chứa 95,5% PCl_3.

Điều chế

1. Muốn điều chế thành phẩm loại thuốc thử, người ta áp dụng phương pháp sau đây:

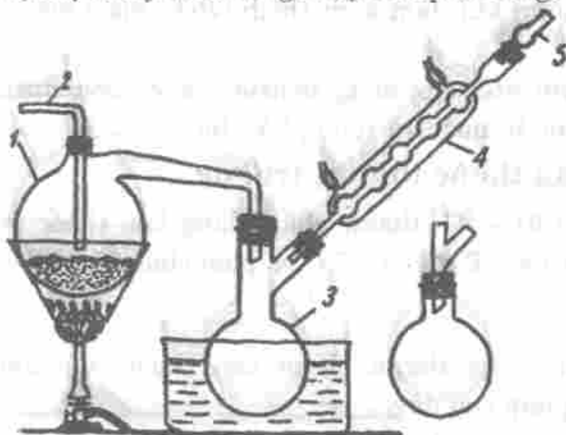
Cho 100*g* photpho đỏ khô vào trong bình cổ cong 1 có lỗ ở miệng, cỡ nửa lít. Cắm một ống thủy tinh 2 có đường kính 8 – 10*mm* qua lỗ ở miệng, đầu cuối của ống cách bề mặt của photpho khoảng 3*cm*. Cổ dài bình được uốn gập thẳng xuống phía dưới và

được nối với bình thu 3, bình thu là một bình cầu có nhánh hướng lên trên tạo thành một góc 45^0; nếu không có loại bình cầu đó thì dùng bình cầu đáy tròn nối với ống chữ Y *(h.55)*.

Nhánh của bình cầu được nối với ống sinh hàn ngược 4 có lắp một ống đựng canxi clorua 5 để ngăn ngừa hơi nước của không khí. Nhúng bình cầu 3 trong nước lạnh.

Đầu tiên cho một dòng CO_2 khô đi qua ống 2, sau đó đun nóng bình cổ cong cho đến khi xuất hiện chất thăng hoa màu vàng ở phần trên bình. Lúc đó bắt đầu cho dòng khí clo hoàn toàn khô đi vào ống 2.

Biết được phản ứng bắt đầu khi thấy xuất hiện một ngọn lửa màu nhạt ở cuối ống 2, phải đun và cho dòng clo vào như thế nào để một mặt không có phần photpho vàng thăng hoa (trong trường hợp này, tăng clo vào và bớt đun đi), và mặt khác, không thể tạo thành PCl_5 rắn (cần đun mạnh và giảm dòng clo). Có thể điều chỉnh quá trình bằng cách chuyển dịch ống 2; muốn đuổi photpho vàng thì nâng ống lên cao hơn, muốn đuổi PCl_5 thì hạ ống xuống. Duy trì nhiệt độ chủ yếu là bằng nhiệt của phản ứng.



Hình 55. Sơ đồ dụng cụ điều chế photpho triclorua:

1. Bình cổ cong có lỗ ở miệng; 2. Ống dẫn khí;
3. Bình thu; 4. Ống sinh hàn quả bầu; 5. Ống canxi clorua.

Tiến hành phản ứng cho đến khi tiêu thụ khoảng ¾ tất cả lượng photpho. Đôi khi photpho kết dính lại và bám vào thủy tinh; muốn tránh điều đó, thì phải rửa trước photpho, rồi sấy khô trên nồi cách thủy. Cất PCl_3 vừa thu được sang bình cầu 3. Trong đó có thể có tạp chất photpho vàng, muốn đuổi nó đi, người ta cho một ít khí clo sục qua chất lỏng. Nếu có tạp chất PCl_5, thì thêm một ít photpho đỏ rồi đun nóng đến 60^0. Khi lắc với photpho đỏ, PCl_5 rắn nằm trong chất lỏng và bám trên thành bình sẽ chuyển thành PCl_3 lỏng.

Muốn tinh chế hoàn toàn, người ta cất PCl_3 ở bình Uyêcxơ thu lấy phần đoạn ở 75 – 77^0, photpho dư sẽ ở lại trong bình cầu.

Người ta tách photphooxyclorua $POCl_3$, tạo thành khi có hơi ẩm, (do sấy các khí CO_2 và Cl_2 chưa khô hoặc các chỗ nối không kín) bằng cách chưng cất (thu phân đoạn có nhiệt độ sôi cao).

Hiệu suất 60%.

2. Muốn phản ứng êm dịu hơn, người ta clo hóa trong tướng lỏng. Cho 100*ml* PCl_3 vào 100*g* photpho đỏ vào trong một bình cầu đáy tròn ba cổ, dung tích 1*l*, có lắp thêm đũa khuấy và ống sinh hàn ngược. Sau khi khuấy, người ta đun nóng hỗn hợp trong bình đến 50 – 60^0 và qua ống dẫn khí, người ta cho vào một dòng khí clo đã sấy khô trong bình rửa chứa H_2SO_4 đặc đi vào.

Khi clo tương tác với các hơi PCl_3, PCl_5 tạo thành sẽ phản ứng ngay với photpho để cho PCl_3. Không cần đun nóng bình nữa, vì nhiệt của phản ứng clo hóa đủ đảm bảo cho quá trình tiến hành đều.

Khi hầu hết tất cả hỗn hợp trong bình đã hóa lỏng, điều này biết được khi tiêu thụ gần hết tất cả lượng photpho đã lấy, người ta làm lạnh bình đi một ít, thêm 100 – 150*g* photpho nữa, rồi lại bắt đầu clo hóa.

Quá trình kết thúc khi có 500 – 600*ml* chất lỏng tạo thành ở trong bình cầu. Muốn tinh chế, người ta chưng cất nó, thu phân đoạn 73 – 77^0. Thành phẩm rất tinh khiết. Hiệu suất gần như hiệu suất lý thuyết (tính với tất cả lượng clo đã tiêu thụ).

Thiết bị hầu như không cần phải trông coi và chạy rất tốt[*]

PHOTPHO TRIIODUA

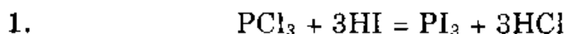
Phosphorus trijodatus	*Phosphorus triiodide*	*Phosphor trijodid*

PI_3 TLPT 411,71

Tính chất

PI_3 là những tinh thể thuộc hệ lục phương, màu đỏ sẫm, nóng chảy ở 61^0. Bị phân hủy nhanh chóng ngoài không khí ẩm.

Điều chế


1. $PCl_3 + 3HI = PI_3 + 3HCl$

Cho khí hydro iodua khô vào dung dịch PCl_3 trong cacbon tetraclorua, rồi làm bay hơi chất lỏng trong chân không đến khô, tránh hơi ẩm của không khí. Phản ứng trao đổi xảy ra ngay ở – 15^0.

2. Người ta thêm dần dần 66*gi* iot vào dung dịch chứa 5,4*g* photpho trắng (vàng) trong 90*ml* CS_2, sau khi đã cho một dòng CO_2 khô để đuổi hết không khí ra khỏi bình phản ứng. Lọc dung dịch qua phễu thủy tinh cũng ở trong khí quyển CO_2, rồi đem làm bay hơi trên nồi cách thủy *(tránh lửa!)* đến gần khô. Sau khi đã rót đi một lượng nhỏ nước cái còn lại, sấy khô PI_3 ở 80^0 trong chân không của bơm hút nước hoặc trong dòng khí CO_2.

Hiệu suất 70%.

PHOTPHO TRIOXYT

Phosphorus trioxydatus	*Phosphorus trioxide*	*Phosphor trioxyd*

P_4O_6 TLPT 219,92

(*) Nếu không có PCl_3 để khơi mào quá trình phản ứng, thì có thể bắt đầu clo hoá photpho đỏ khô, trong trường hợp này, phải chú ý theo dõi quá trình phản ứng cho đến khi nào tạo thành dưới 20–30ml PCl_3.

Tính chất

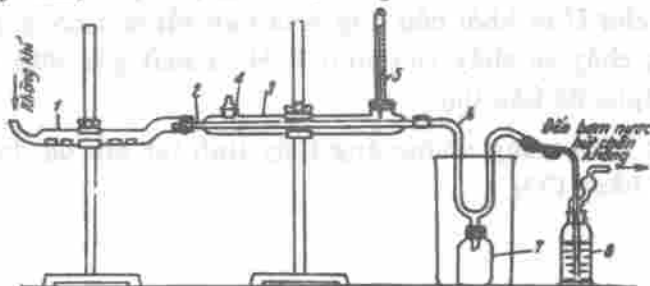
P_4O_6 là những tinh thể màu trắng thuộc hệ đơn tà, t.l. riêng 2,14, ở 23,8^0 nóng chảy thành một chất lỏng không màu, trong suốt, rất linh động. Sôi ở 173^0 không bị phân hủy ở trong khí quyển khí trơ. Tan trong ete, benzen và CS_2, tan chậm trong nước lạnh tạo thành H_3PO_3. Phản ứng mãnh liệt với nước nóng (tương tự phản ứng nổ) biến thành oxyt P_4O màu đỏ, photpho đỏ, H_3PO_4 và PH_3 là chất tự bốc cháy được. Dần dần bị vàng ra dưới ánh sáng khuếch tán ban ngày, bị oxy hóa nhanh chóng dưới ánh sáng trực tiếp của mặt trời, ở 70^0 có thể cháy.

Tỷ trọng hơi là 7,7.

P_4O_6 cũng độc như photpho trắng.

Điều chế

Cho từng miếng photpho trắng, khô, chiều dài 25*mm* vào trong ống đốt 1 đường kính gần 35 – 40*mm* *(h.56)*. Ống được uốn cong giống như ở hình vẽ, để photpho nóng chảy không bị đổ ra. Một đầu ống để hở để cho không khí vào (không khí không cần sấy khô trước). Nối đầu ống kia với một ống bằng đồng 2, có một cái bao bằng đồng rộng hơn 3 bao xung quanh để làm ống sinh hàn. Cho nước vào ống sinh hàn qua ống 4. Nhiệt kế 5 dùng để đo nhiệt độ của nước trong ống sinh hàn. Ở cuối ống 2 có lắp một cái nút xốp làm bằng bông thủy tinh, chiều dài 50*mm* (không mô tả trên hình vẽ).



Hình 56. Dụng cụ để điều chế photpho trioxyt:
1. Ống đốt; 2. Ống đồng; 3. Ống bao bằng đồng;
4. Ống dẫn nước ra của ống bao; 5. Nhiệt kế;
6. Ống ngưng tụ hình chữ U; 7. Bình thu; 8. Bình rửa.

Ống 2 nối với ống ngưng hình chữ *U* 6. Ở chỗ uốn cong của ống hình chữ *U* (chiều dài mỗi nhánh của nó không được ít hơn 300*mm*) có chắp thêm một ống dẫn nước ra, ống này nối với bình nhỏ 7 bằng một nút thật chặt và ở đó, người ta thu thành phẩm nóng chảy khi phản ứng kết thúc. Dùng bơm hút bằng nước để cho không khí đi qua dụng cụ. Giữa bơm và ống ngưng có lắp một bình rửa đựng H_2SO_4 đặc. Axit sunfuric dùng để ngăn hơi nước đi vào dụng cụ, dùng bình rửa để kiểm tra tốc độ của dòng không khí. Ống hình chữ *U* nhúng trong hỗn hợp sinh hàn; để ngưng tụ hoàn toàn hơn, có thể dùng hai ống như thế nối tiếp nhau.

Khi đã lắp xong dụng cụ, cho vòi bơm nước chảy, khoảnh khắc sau, người ta đun photpho bằng một ngọn lửa nhỏ (ở đầu trước ống) cho đến khi photpho bốc cháy. Hút không khí qua thật mạnh, làm sao để nhiệt độ của nước trong ống sinh hàn luôn luôn gần 50^0. Chỉ đến khi gần cuối, người ta mới tăng nhiệt độ lên đến 60^0.

Nửa giờ sau khi photpho cháy, P_4O_6 bắt đầu đi sang ống ngưng. Nếu nút bằng bông thủy tinh đủ chặt, và nhiệt độ của nước không vượt quá 60^0, thì chỉ có những vết P_2O_5 và những lượng rất nhỏ photpho tự do đi sang bình hứng, trong khi đó P_4O_6 tập trung ở bình hứng dưới dạng một khối như sáp, màu trắng tuyết. Để tránh oxy hóa sản phẩm người ta cho kết thúc phản ứng khi đã tiêu thụ hết 4/5 lượng photpho lấy lúc đầu. Tháo ống chữ *U* ra khỏi hỗn hợp sinh hàn rồi đun nóng, khi đó P_4O_6 nóng chảy sẽ chảy vào bình 7. Hiệu suất gần 90% so với lượng photpho đã tiêu thụ.

Cất trữ P_4O_6 trong những ống thủy tinh bịt kín đã đuổi hết không khí bằng CO_2.

PHOTPHONI IODUA

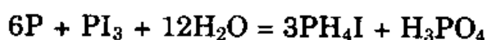
Phosphonium jodatum	*Phosphonium iodide*	*Phosphonium jodid*

PH_4I TLPT 161,93

Tính chất

PH_4I là những tinh thể to hình bốn mặt, trong suốt, có ánh kim cương. T thăng hoa $61{,}8^0$; thăng hoa một phần ngay ở nhiệt độ phòng. Khi đun cẩn thận ở trong lọ đậy kín có thể làm thăng hoa PH_4I mà không cần làm nóng chảy trước.

Điều chế

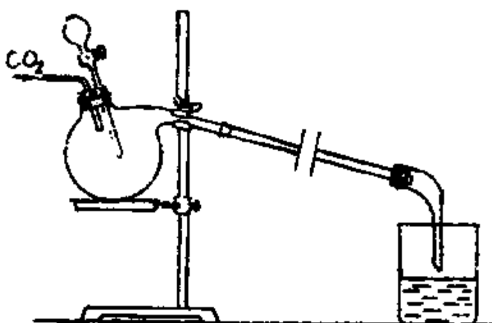


$$6P + PI_3 + 12H_2O = 3PH_4I + H_3PO_4$$

Cho 50 – 100*ml* CS_2 khô vào trong bình cổ cong, có miệng lỗ ở phía trên, dùng CO_2 khô đuổi hết không khí ra khỏi bình, hòa tan 100*g* photpho vàng trong CS_2 *(tránh lửa!)* và khi đã làm lạnh, người ta cho từng lượng nhỏ 170*g* iot vào. Sau đó nối bình cổ cong với ống sinh hàn, chưng CS_2 ở trong tủ hút trên nồi cách thủy *(tránh lửa!)* rồi đuổi lượng CS_2 còn lại bằng cách cho dòng CO_2 đi qua và đun nóng nhẹ bình cổ cong. Sau khi làm lạnh, nối bình cổ cong với một ống thủy tinh dài rộng và mỏng thay cho ống sinh hàn, đầu cuối của ống nối với một ống sừng bò (h.57).

Ống sừng bò cho vào cốc nước nhưng không chạm mặt nước. Sau đó, qua một phễu nhỏ giọt có đầu vuốt nhỏ, cắm ở miệng lỗ bình cổ cong, người ta cho từng giọt 50*ml* nước vào trong bình. Phản ứng xảy ra mãnh liệt khi mỗi giọt nước rơi xuống.

PH_4I ngưng lại ở trong bình cổ cong và ở trong ống thủy tinh rộng. Nước ở trong bình thu sẽ hấp thụ lượng nhỏ HI vừa thoát ra đồng thời với sản phẩm. Sau khi đã rót tất cả lượng nước vào, đầu tiên đun nhẹ bình cổ cong, sau đó nung đến gần nhiệt độ nóng sáng, và như vậy PH_4I được cất hoàn toàn sang ống thủy tinh đã làm lạnh.



Hình 57. Dụng cụ để điều chế photphoni iodua.

Sau khi để nguội đập vỡ ống thủy tinh, lấy PH_4I a dưới dạng lớp vỏ dầy giống như NH_4Cl. Thu được gần 120*g*.

PHOTPHORYL BROMUA

(Photpho oxy bromua)

Phosphorus oxybromatus	*Phosphorus oxybromide*	*Phosphor oxybromid*

$POBr_3$ TLPT 286,723

Tính chất

$POBr_3$ là khối tinh thể không màu, t.l. riêng 2,82. T chảy gần 55^0, T sôi 193^0. Tan trong ete, clorofom, cacbon disunfua và dầu thông. Bị nước phân hủy dần, tạo thành H_3PO_4 và HBr, với cồn etylic cho etyl bromua.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo các điều kiện kỹ thuật tạm thời của VTT, thành phẩm phải không có màu hay có màu hơi hồng và phải chứa ít nhất là 99% $POBr_3$.

Điều chế

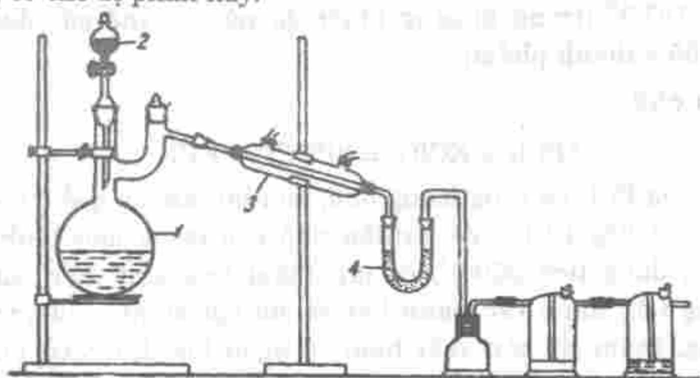


$$PBr_3 + Br_2 + H_2C_2O_4 = POBr_3 + 2HBr + CO + CO_2$$

Muốn điều chế thành phẩm có độ tinh khiết dùng làm thuốc thử, người ta làm như sau:

Lấp một bộ dụng cụ, đặt trong tủ hút, theo sơ đồ trình bày trên h.57. Nối bình Klaisen 1 dung tích 1*l* với phễu nhỏ giọt 2 và ống sinh hàn 3 dài 75*cm* bằng những đầu mài nhám. Nối ống sinh hàn tiếp với một ống chữ *U* 4 chứa $CaCl_2$ và với ba bình rửa (bình thứ nhất để không, các bình còn lại đựng nước để hấp thụ HBr (xem *h.58*).

Cho 500*g* PBr_3, có nhiệt độ sôi 173^0 và 190*g* oxalic khan $H_2C_2O_4$ vào trong bình cầu. Khuấy trộn khối chất bằng đũa thủy tinh rồi đun nóng nhẹ. Qua phễu chiết, người ta nhỏ từng giọt 50*ml* brom trong vòng 1 – 1,5 giờ. Lấy phễu ra, khuấy cẩn thận hỗn hợp trong bình cầu bằng một đũa thủy tinh dài rồi lại nhỏ brom xuống từ phễu nhỏ giọt (72*ml* trong vòng hai giờ). Giữ nhiệt độ của hỗn hợp không cao quá 55^0. Hỗn hợp phản ứng dần dần biến thành chất lỏng màu nâu sẫm có bọt trắng. Bọt mất đi và dấu hiệu phản ứng đã kết thúc (thường phản ứng xong khoảng một giờ sau khi thêm tất cả lượng brom vào). Chưng ở 60^0 để đuổi lượng brom dư, sau đó thay ống sinh hàn 3 bằng một ống thủy tinh nối với một bình hứng có gắn thêm hệ thống bảo vệ tránh hơi ẩm của không khí. Chưng hỗn hợp phản ứng, thu phân đoạn $POBr_3$ ở 190 – 194^0 (đôi khi người ta chưng lượng PBr_3 không phản ứng ở 173^0 và thu riêng nó). Thu được 300 – 330*g* $POBr_3$. Tất cả các động tác tổng hợp, trừ động tác chưng cất, đều phải tiến hành trong một ngày, nếu không $POBr_3$ có thể bị phân hủy.



Hình 58. Dụng cụ để điều chế photphoryl bromua:
1. Bình Klaisen; **2.** Phễu nhỏ giọt; **3.** Ống sinh hàn; **4.** Ống chữ *U*.

Muốn tinh chế hoàn toàn, người ta cất thành phẩm một lần nữa ở bình cầu có ống sinh hàn mài nhám và bình hứng có lắp thêm ống chứa canxi clorua để tránh hơi ẩm. Thu các phân đoạn: I. 188 – 192^0, II. 192 – 194^0, III. 194 – 197^0. Phân đoạn II là thành phẩm cần điều chế. Các phân đoạn khác khi đem cất lại hai ba lần nữa sẽ còn cho thêm một lượng thành phẩm tinh khiết nữa. Làm nóng chảy khối $POBr_3$ vừa kết tinh, đổ vào các ampun lớn (cứ 100*g* một), sau khi để nguội hàn ampun lại.

PHOTPHORYL CLORUA

(Photpho oxy clorua)

Phosphorus oxychloride	*Phosphor oxychlorid*
$POCl_3$	TLPT 153,346

Tính chất

$POCl_3$ là chất lỏng không màu, khúc xạ mạnh ánh sáng, t.l. riêng 1,69, có mùi xốc giống mùi PCl_3. T chảy $1,3^0$, T sôi $107,23^0$, bốc khói ngoài không khí ẩm.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT 166 – 51, thành phẩm *tinh khiết* phải có t.l. riêng ở 20^0 là 1,660 – 1,725 và nhiệt độ sôi (ở 760*mmHg*) là 106,5 – $107,3^0$ (trong khoảng nhiệt độ này có thể cất được ít nhất là 95% thành phẩm).

Điều chế



$$3PCl_3 + KClO_3 = 3POCl_3 + KCl$$

Cho 100*g* PCl_3 và từng lượng nhỏ, mỗi lần không quá 0,5 – 1*g* cho đến hết 33*g* $KClO_3$ đã nghiền nhỏ vào trong một bình cầu đáy tròn, dung tích 250*ml*, có lắp thêm ống sinh hàn ngược. Phản ứng tiến hành rất mãnh liệt và sủi bọt mạnh ở bên trong chất lỏng, thậm chí còn xuất hiện cả ngọn lửa. Bởi vậy, chỉ có thể thêm lượng $KClO_3$ mới vào, sau khi phản ứng với lượng $KClO_3$ trước đã bớt mãnh liệt. Có như thế phương pháp mới

không nguy hiểm. Khi phản ứng kết thúc ($KClO_3$ cho vào không phản ứng nữa), rót $POCl_3$ vào bình Uyêcxơ rồi cất, thu phân đoạn ở 105 – 108^0.

Nếu đã có sẵn một lượng nhỏ $POCl_3$, thì có thể thay đổi phương pháp này một ít, để phản ứng tiến hành êm dịu hơn.

Cho 16*g* $KClO_3$ khô đã nghiền nhỏ, và 20*g* $POCl_3$ vào trong một bình cầu đáy tròn, dung tích 100 – 150*ml*, có lắp ống sinh hàn ngược. Đầu trên của ống sinh hàn có cắm lỏng (không cần dùng nút) một phễu nhỏ giọt chứa 50*g* PCl_3.

Đầu tiên, cho từ từ từng giọt PCl_3 xuống, mỗi một giọt đều phản ứng rất mãnh liệt và làm cho chất lỏng sôi lên; khi đã cho hết 15 – 20*ml* PCl_3 tốc độ nhỏ giọt có thể tăng lên.

Khi phản ứng xong, cất $POCl_3$ ở trên nồi cách dầu đã đun nóng đến 150^0. Thu được 72,5*g* (95,5% so với lý thuyết).

2. Có thể điều chế $POCl_3$ coi như là sản phẩm phụ khi tổng hợp thionyl clorua. Đem cất phân đoạn sôi ở nhiệt độ cao hơn 100^0 (phân đoạn này gồm có $POCl_3$ chưa tinh chế), thu lấy phân đoạn 104 – 108^0.

PLATIN

Platinum *Platinum* *Platin*

Pt TLNT 195,23

A. Platin tinh khiết

Tính chất

Pt là kim loại óng ánh, trắng như bạc, rất dễ kéo sợi và dát mỏng. Kết tinh thành hệ lập phương, mềm như đồng. T chảy 1773,3 ± 1^0. T sôi 3800^0. T.l. riêng 21,4 – 21,48. Rất bền đối với đa số hóa chất, chỉ tan trong nước cường thủy.

Điều chế

Phương pháp mẫu để tách các kim loại họ platin như sau: Cho nóng chảy khoảng 5*g* platin kỹ thuật với lượng chì lớn hơn mười lần, trong chén cacbon có nắp. Chén này đặt trong chén đất sét

lớn chứa đầy than gỗ. Làm nóng chảy trong vòng 4 – 5 giờ ở 1000^0. Xử lý hợp kim đã nguội bằng HNO_3 rất loãng, ấm cho đến khi không còn khí thoát ra. Dung dịch thu được chứa khoảng 98,4% chì đã đem dùng và một lượng nhỏ platin, rodi, sắt và tất cả paladi và đồng.

Lọc lấy bột đen không tan còn lại, rửa và vừa đun nóng vừa xử lý bằng nước cường thủy loãng (hai thể tích HNO_3, tám thể tích axit clohydric và 90 thể tích nước). Sau 5 – 7 giờ xử lý bằng nước cường thủy để hòa tan chỉ còn lại platin và rodi, nhưng không hòa tan các lá hợp kim xám, chứa Ir, Ru và đôi khi cả Fe; lọc bỏ bã đó đi. Dung dịch đem cô đặc, kết tủa Pb bằng H_2SO_4 (khoảng 100*ml*) vào dung dịch lạnh bão hòa NH_4Cl. Đun nóng hỗn hợp 100^0 và để nguội.

Rửa gạn amoni cloroplatinat $(NH_4)_2PtCl_6$ vừa tách ra (có chứa rodi) và rửa trên giấy lọc bằng dung dịch NH_4Cl bão hòa.

Cô nước lọc cùng với nước rửa cho đến lúc $(NH_4)_2PtCl_6$ tách ra, khi làm lạnh thì thôi, lượng muối này, sau khi rửa, đem nhập chung với lượng kết tủa chính.

Sấy khô giấy lọc chứa amoni cloroplatinat, chuyển kết tủa sang thuyền sứ và cẩn thận khử trong dòng khí thấp ở nhiệt độ càng thấp càng tốt trong lò ống.

Trộn lẫn kim loại xốp thu được với $KHSO_4$ và đun nóng từ từ đến nhiệt độ đỏ sẫm. Xử lý lại một lần nữa bằng kali hydrosunfat cho đến khi nào muối tiếp xúc với kim loại trong vòng 10*ph* mà không có màu. Sau khi nguội, xử lý khối thu được bằng nước (khi đó, tất cả tạp chất – đã được chuyển vào trạng thái hòa tan, với $KHSO_4$ – sẽ hòa tan hết) và cẩn thận rửa platin còn lại với nước. Muốn loại $PbSO_4$ còn sót lại, người ta lần lượt xử lý kim loại với các dung dịch $(NH_4)_2CO_3$ và HNO_3, rửa bằng axit flohydric loãng, sau đó rửa cẩn thận với nước và nung. Hiệu suất cao.

B. Muội platin

Tính chất

Muội platin là chất bột đen hấp phụ lượng hydro rất lớn ở 0^0, về phương diện đó, nó có giá trị lớn hơn platin xốp.

Điều chế

Ướp lạnh 20*ml* dung dịch H_2PtCl_6 chứa 5*g* Pt đến -10^0 và vừa khuấy vừa thêm từ từ 105*g* dung dịch KOH 50%, vừa theo dõi, đừng để nhiệt độ cao quá $4-6^0$. Sau đó đun nóng trên nồi cách thủy đến $55-60^0$ trong vòng 30*ph*. Rửa gạn kết tủa với nước trong ống đo cao cho đến khi loại hết Cl^- và kiềm. Lọc hút kết tủa vừa rửa về cho vào bình hút ẩm chân không 10 – 12 giờ để đuổi hết khí bị hấp phụ.

C. Platin xốp

Tính chất

Platin xốp là khối xốp có bề mặt phát triển mạnh, dùng làm chất xúc tác.

Điều chế

1. Đun nóng muội platin (xem cách điều chế ở trên) trong luồng hydro đến 400^0 và làm nguội trong luồng CO_2 đã loại hết oxy.

2. Cũng có thể điều chế platin xốp bằng cách nung nhẹ amoni cloroplatinat $(NH_4)_2PtCl_6$.

D. Platin thể keo

Tính chất

Dung dịch keo Pt có màu đen, khi thêm chất điện phân hay đun sôi thì dung dịch mất màu và tách ra bột platin đen. Khi thêm giọt dung dịch keo Pt vào H_2O_2 thì lập tức H_2O_2 bị phân hủy cho thoát ra oxy.

Muốn khử được muối platin thành hydroxon platin, cần phải tuân theo đúng các điều kiện pha chế, phải sử dụng các dụng cụ đã rửa sạch cẩn thận và nước mới cất.

Điều chế

1. Vừa đun nóng vừa rót vào 50*ml* dung dịch H_2PtCl_6 0,01*N* đã thêm Na_2CO_3 cho đến có phản ứng kiềm yếu, một thể tích 7,5*ml* dung dịch pyrocatechin 0,1*M*. Khi đó xuất hiện màu nâu vàng. Sau khi để yên một lát, đem thẩm tích dung dịch.

2. Thêm 4*ml* dung dịch NaOH 0,2*N* vào 75*ml* dung dịch H_2PtCl_6 0,06% và đun sôi. Ngừng đun, thêm 5*ml* dung dịch fomalin 0,4%, lại đun nóng và khi sôi mạnh lại thêm 5*ml* dung dịch fomalin đó nữa. Khi tiếp tục đun sôi, dung dịch lúc ban đầu vàng nhạt dần dần tối sẫm lại cho đến trong suốt hoàn toàn. Để tránh tình trạng Pt không tan, tách ra khi để yên dung dịch, người ta pha loãng chất lỏng với lượng nước có cùng thể tích với chất lỏng và đem thẩm tích qua vỏ bằng da cừu, vỏ này đã được ngâm rất lâu trong nước cất từ trước.

Có thể cô đặc mạnh hydroxon bằng cách cho bay hơi mà không sợ platin tách ra.

3. Có thể dùng cách khử H_2PtCl_6 bằng hydrazinhydrat có thêm hay không thêm chất bảo vệ.

a) Thêm chất bảo vệ. Trộn lẫn dung dịch loãng H_2PtCl_6 (tốt hơn cả là 0,1%) với dung dịch gôm Ả Rập 1% có cùng thể tích và được đun nóng trước đến 95^0 trong vòng ba giờ và vài giọt dung dịch $N_2H_4.H_2O$ 0,05%, khi đó dung dịch trở thành nâu sẫm ở nhiệt độ thường; nếu khi tiếp tục thêm $N_2H_4.H_2O$ mà màu không đậm lên thì đem thẩm tích.

Lọc dung dịch thu được qua giấy mà không sợ nó bị phân hủy, và còn có thể cô đặc thêm một ít bằng cách cho bay hơi. Dung dịch hết sức bền đó, khi bay hơi trong chân không, trên H_2SO_4 sẽ cho hydroxon rắn, có khả năng hòa tan hoàn toàn trong nước ấm.

b) Không thêm chất bảo vệ. Trộn lẫn 1*ml* dung dịch H_2PtCl_6 0,075% với vài giọt dung dịch hydrazinhydrat rất loãng. Đổ chất lỏng có màu sẫm thu được vào dụng cụ thẩm tích. Có thể dùng vỏ da cừu đã ngâm một thời gian khá lâu trong nước cất để làm dụng cụ thẩm tích.

4. Pha loãng 1*ml* dung dịch H_2PtCl_6 0,5% với nước thành 200*ml* và thêm 4*ml* NaOH 0,1*N*. Sau đó, đổ thêm 2*ml* dung dịch axit ascobic (hay axit izoascobic) 0,5%, lúc đó lập tức tạo thành xon nâu trong suốt.

E. Thu lại platin trong phòng thí nghiệm

1. Thêm axit fomic vào dung dịch chứa muối của H_2PtCl_6, đun nóng hỗn hợp đến sôi và vừa từ từ rót vào đó dung dịch Na_2CO_3, vừa liên tục khuấy. Lọc hút kết tủa muội platin tách ra, rửa với nước đã axit hóa bằng axit clohydric và sấy khô.

2. Muốn tách Pt từ các dung dịch thừa có chứa K_2PtCl_6 và rượu trong phòng thí nghiệm, người ta cô chúng đến khô, hòa tan trong nước, và đổ nó vào dung dịch NaOH (t.l. riêng 1,2) sau khi thêm glyxerin 8% vào dung dịch này. Đun nóng hỗn hợp đến sôi, khi đó Pt tách ra dưới dạng bột đen; đầu tiên rửa với nước, sau với axit clohydric tồi lại với nước và đem nung.

3. Muốn tách Pt, từ các dung dịch thu được sau khi xác định K^+ dưới dạng K_2PtCl_6, có thể dùng phương pháp sau.

Người ta kết tủa H_2PtCl_6 từ rượu (dùng làm nước rửa) dưới dạng $(NH_4)_2PtCl_6$ bằng cách thêm NH_4Cl lấy dư. Tập trugn kết tủa K_2PtCl_6 và $(NH_4)_2PtCl_6$ vào lọ lớn có chứa 2*l* nước cất và 25*ml* axit fomic 85%. Đậy lọ (đừng đậy chặt) và để yên trong ba đến năm ngày ở nhiệt độ phòng. Rửa kết tủa Pt kim loại tách ra với nước nóng cho đến loại hết Cl^-.

G. Rửa sạch các dụng cụ platin

Muốn rửa sạch các dụng cụ platin, người ta đun nóng chúng với $KHSO_4$ đến nhiệt độ nào cho có hơi trắng anhydrit sunfuric thoát ra (chứ không phải chỉ đun đến nóng chảy muối). Để rửa sạch, còn có thể dùng borac hay kali – bo florua KBF_4.

Cũng có thể đun nóng chúng với hỗn hợp nóng chảy gồm các phần bằng nhau của axit boric H_3BO_3 và kali – bo florua KBF_4; khi đó, khối thu được sau khi để nguội chén platin dễ tan trong nước hơn là nếu chỉ có một mình KBF_4, chất này dính chặt vào thành chén và chỉ hòa tan trong nước sau khi đun sôi lâu.

Muốn lấy hỗn hợp hóa rắn ra khỏi chén có thể làm như sau: cắm vào khối hỗn hợp hãy còn chưa đông đặc một dây xoắn và sau khi đông đặc rồi thì treo chén vào tay của cái giá. Kéo dài dây xoắn thế nào cho đáy chén chỉ nằm cao hơn vòng sắt một ít. Khi đun nóng một lát thì chén rơi vào vòng, trong khi đó hỗn hợp hóa rắn còn lại trên dây xoắn.

Nếu có một cái lò nung chén có khả năng đốt nóng đến 1200^0 (lò Kripton, lò tầng hay lò cao tần) thì người ta đun nóng magiê – amoni clorua $MgCl_2.2NH_4Cl$ trong dụng cụ cần làm sạch cho đến $1100 - 1200^0$. Sau khi nguội, cho dụng cụ vào trong nước sôi. Platin làm sạch bằng cách như vậy trở nên trắng, lấp lánh như mới.

PLATIN (II) CLORUA

Platinum chloratum *Platinum dichloride* *Platinchlour*

Platinous chloride *Platinochlorid*

$PtCl_2$ TLPT 266,14

Tính chất

$PtCl_2$ là chất bột nâu hay lục xám, có t.l. riêng 6,05, không tan trong nước, tan trong axit clohydric nóng, tạo thành axit platinoclohydric H_2PtCl_4.

Điều chế

Cho clo khô đi qua platin xốp đặt trong ống thủy tinh đốt nóng đến $240 - 250^0$ cho đến khi ngừng hấp thụ. Hiệu suất đáng kể.

PLATIN (IV) CLORUA

Platinum tetrachloratum *Platinic chloride* *Platin chlorid*

$PtCl_4$ TLPT 337,06

$PtCl_4.5H_2O$ TLPT 427,14

Tính chất

$PtCl_4$ là những tinh thể nâu đỏ, hút ẩm. Tan trong nước, rượu và axeton; từ dung dịch nước nó kết tinh với năm phân tử nước.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT BHC 2322 – 50, hydrat năm phân tử nước phải chứa ít nhất 45,7% Pt.

Điều chế



$$H_2PtCl_6 = PtCl_4 + 2HCl$$

Cho 1 – 3*g* $H_2PtCl_6.H_2O$ vào thuyền sứ và đun nóng trong dòng khí clo 1 – 1,5 giờ, đầu tiên ở 220 – 215^0, sau đó ở 205 – 200^0.

Thu được $PtCl_4$ khan có hiệu suất như tính toán lý thuyết. Có thể điều chế được hydrat năm phân tử nước bằng cách kết tinh trong nước.

RUBIDI CLORUA

Rubidium chlorarum	*Rubidium chloride*	*Rubidium chlorid*

RbCl TLPT 120,94

RbCl là những tinh thể lập phương, không màu, dễ tan trong nước và không tan trong rượu, T chảy 717^0, T sôi 1385^0.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT BHC 2840 – 51 thành phẩm hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất 98,5% RbCl và không quá 0,5% K.

Điều chế

Trung hòa dung dịch 50*g* Rb_2CO_3 trong 100*ml* nước bằng 60*g* axit clohydric (*t.k.p.t*, t.l. riêng 1,19) cho đến khi có phản ứng kiềm yếu. Để yên dung dịch một đêm, sau đó đem lọc, trung hòa thật chính xác bằng axit clohydric và cho bay hơi đến khô trên bình cách thủy.

Thu được 49 – 50*g*.

SẮT

Ferrrum	*Iron*	*Eisen*

Fe TLNT 55,85

Tính chất

Fe là kim loại màu xám, mềm, t.l. riêng 7,86. T chảy của Fe rất tinh khiết (chứa không quá 0,039% tạp chất) là 1533 ± 5^0. T sôi 3000^0. Trong không khí ẩm, nó bị oxy hóa dần. Sắt tan trong HCl, H_2SO_4 và HNO_3 loãng. Axit nitric bốc khói làm cho sắt trở nên "thụ động" vì bị phủ lớp oxyt. Lúc bấy giờ sắt mất khả năng tan trong các axit. Sắt khử *(Ferrrum metallicum hydrogento reductum)* là bột sắt có màu xám.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo các điều kiện kỹ thuật tạm thời của VTT, sắt khử hạng *t.k.p.t* phải có ít nhất 90% Fe, sắt *t.k* ít nhất 85% Fe.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong Fe các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.t.p*	*t.k*
Chất tan trong nước	0,05	0,1
Chất không tan trong H_2SO_4	0,1	0,5
Lưu huỳnh tổng cộng (qui ra S)	0,03	0,05
Chất không kết tủa bằng NH_4OH	0,3	1,1
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,003	0,006
Asen (As)	0,0005	0,0015
Cacbon (C)	0,01	0,01

Điều chế

1. Muốn điều chế bột sắt hạng *t.k.p.t* ta rải một lớp mỏng bột $Fe(OH)_3$ đã sấy ở 110 – 120^0 và nghiền mịn trong ống bằng sứ hoặc thủy tinh chịu nóng. Ống này để trong lò điện.

Dùng khí hydro tinh khiết và khô đuổi hết không khí ra khỏi dụng cụ, rồi thường xuyên cho dòng khí đi qua, đun nóng dần ống đến đỏ sẫm. Tiếp tục khử cho đến khi nước không tạo nên nữa (muốn khử khí trong ống đi ra, người ta chĩa dòng khí đó vào miếng kính nguội, nếu miếng kính không bị mờ thì quá trình khử đã hết).

Để ống nguội hoàn toàn trong dòng khí hydro và đổ bột sắt đã điều chế được vào lọ có nút thủy tinh nhám.

Cần tuân theo đúng điều kiện khử. Nếu nung nóng ống chưa đến nhiệt độ đỏ sẫm, thì sẽ được loại sắt tự cháy, khi tiếp xúc với không khí nó bị oxy hóa nhanh và nóng đỏ lên. Ngược lại, nếu tăng nhiệt độ cao hơn nhiệt độ đỏ sẫm thì không được sắt bột mà được một khối chảy.

Cũng có thể dùng Fe_2O_3 thay $Fe(OH)_3$. Muốn khử 100*g* Fe_2O_3 cần sáu giờ.

Thành phẩm chứa 0,05 – 0,15% oxy.

Hydro dùng để khử phải được tinh chế trước. Người ta cho hydro trước hết đi qua dung dịch $Pb(CH_3COO)_2$ 1*N* rồi qua dung dịch $CuSO_4$ 10% và cuối cùng qua H_2SO_4 để sấy khô.

2. Người ta điều chế sắt kim loại, dạng nấu chảy bằng cách khử Fe_2O_3 ở 500^0 trong dụng cụ đã mô tả ở đoạn 1. Sau đó, nâng nhiệt độ tới 1000^0 để sắt nóng chảy. Lúc đầu nấu chảy kim loại trong khí quyển hydro, và sau nấu chảy lại trong chân không.

Người ta đã nghiên cứu thấy rằng, trong sắt thành phẩm có đến 55 tạp chất khác nhau, trong đó có O và S, có cả các vết C, P, N, H; trong một số mẫu có Cu, Si, Al, Be.

Lượng tạp chất tổng cộng bé hơn 0,01%.

3. Sắt rất tinh khiết có thể điều chế bằng cách điện phân. Trong bình thủy tinh cỡ 1*l*, gồm hai dương cực là hai tấm sắt Armco rộng 18 – 20cm^2, dày 2,5*mm*. Âm cực nằm giữa hai dương cực, cách mỗi dương cực 3*cm*. Âm cực là tấm sắt tinh khiết, đánh sạch bằng bột nhám, rộng 20cm^2 dày 0,5 – 1*mm*. Chất điện phân chứa 14,2% $FeSO_4$ *(tinh khiết)*, và 78,5% nước. Dung dịch phải có pH trong giới hạn 2,9 – 3,2. Điện phân trong 1,5 – 2 giờ ở 30^0, giữ mật độ dòng 2,5A/dm^2 và điện thế 10*V*. Sau đó lấy lớp sắt (5 – 10*g*) ở âm cực. Hiệu suất tính theo dòng điện là 96% (1*kg* Fe tiêu thụ 1*kW/giờ*). Có thể điện phân cho đến hết (trong 26 giờ).

4. Sắt cũng có thể được tinh chế bằng cách chuyển sắt thành sắt cacbonyl $Fe(CO)_5$ rồi phân hủy nó. Nghiên cứu bằng quang phổ ký, người ta phát hiện điều chế 31 nguyên tố tạp chất.

Tác giả đề nghị dùng $FeCl_3$ tinh khiết làm chất ban đầu, $FeCl_3$ này được chiết bằng ete từ dung dịch axit clohydric (để loại Cu, Mn, Ni, CO, Al, V, Ti). Chuyển $FeCl_3$ thành $Fe(OH)_3$ rồi thành Fe_2O_3 và dùng hydro khử.

Thành phẩm điều chế chỉ có lượng rất nhỏ tạp chất của bốn nguyên tố.

SẮT (II) BROMUA

Ferrum bromatum	*Ferrous bromide*	*Eisenbromur Ferrobromid*

A. Sắt (II) bromua khan

$FeBr_2$ TLPT 215,68

Tính chất

$FeBr_2$ khan là những vẩy màu lục vàng, hút ẩm, t.l. riêng 4,636, T chảy 684^0 (dưới áp suất). Khi đun nóng ngoài không khí đến 310^0, nó mất Br_2 chuyển dần thành Fe_2O_3. Nó dễ tan trong nước, khó tan trong pyridin (0,49% ở 25^0).

Điều chế

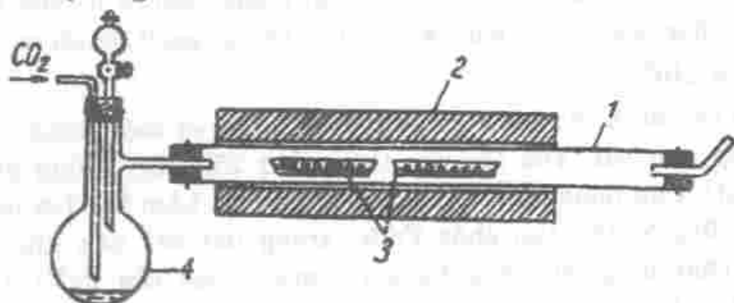
Làm thí nghiệm trong tủ hút.

Trong ống sắt 1 đường kính 30 – 40*mm (h.59)* đốt nóng bằng lò điện 2, để hai thuyền sứ 3 (hay hơn nữa).

Trong các thuyền sứ để 56*g* sợi sắt nhỏ (gọi là "sắt hoa"). Nối bình cầu 4 (hay bình cổ cong) với một đầu ống (dùng nút amiăng). Đun bình cầu đến 100 – 120^0, lắp vào bình cầu một ống dẫn khí CO_2 và một phễu nhỏ giọt. Tất cả các nút phải bằng amiăng.

Đốt nóng ống đến 600 – 700^0, dùng dòng khí CO_2 khô đuổi không khí ra khỏi dụng cụ và bắt đầu thêm dần từng giọt brom vào bình cầu 4. Để việc tổng hợp đạt kết quả thì cần phải cho CO_2 và Br_2 vào bình cầu chậm (tổng hợp trong 4 – 5 giờ). Thành phẩm sẽ thăng hoa và lắng xuống ở đầu nguội của ống thành những vảy màu lục vàng. Thỉnh thoảng ngừng cho brom vào, dùng dòng khí CO_2 đẩy hết brom dư và mở nút lấy $FeBr_2$ ra khỏi ống, cho vào lọ nút nhám.

Thu được 80g (37%).



Hình 59. Sơ đồ dụng cụ điều chế $FeBr_2$.

1. Ống sắt; **2.** Lò điện; **3.** Thuyền sứ; **4.** Bình cầu đáy tròn.

A. Sắt (II) bromua hydrat


$FeBr_2.6H_2O$ TLPT 323,78

Tính chất

$FeBr_2.6H_2O$ là những tấm nhỏ thuộc hệ tà phương, hút ẩm, màu lục tươi, tan trong nước (bảng 326) và rượu. Từ dung dịch, ở nhiệt độ giữa 90 – 100^0, sẽ kết tinh những tinh thể màu lục lam của hydrat $FeBr_2.2H_2O$ giữa 50 – 80^0 kết tinh $FeBr_2.4H_2O$ màu lục tươi.

Bảng 326 – *Độ tan $FeBr_2$ trong nước*

t^0C	$FeBr_2$ %	t^0C	$FeBr_2$ %	t^0C	$FeBr_2$ %
- 1,8	50,3	48,5	58,4	83	63,3
12	52,2	49	58,45	88	63,6
21	53,9	52	58,6	100	64,8
30	55,4	65	59,5	116	66,6
41,8	57,2	75	61,5	132	70,2

Bảng 327 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $FeBr_2$*

$FeBr_2$ %	d_{18}^{18}	$FeBr_2$ %	d_{18}^{18}
5,39	1,0469	32,35	1,2756
10,74	1,0982	43,14	1,3660
21,57	1,1850	53,32	1,4560

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

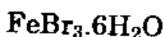
Theo ĐKKT BHC N^{0}136 – 52, thành phẩm phải có ít nhất 49% brom, không quá 5% clo (đối với brom) và không quá 0,3% sắt oxyt.

Điều chế

Cho vào bình cầu 100*g* mạt sắt tinh khiết và một lượng nước đủ ngập mạt sắt. Vừa lắc vừa thêm dần 250*g* Br_2 (dùng phễu nhỏ giọt). Đun nóng hỗn hợp và lọc sắt dư ra. Làm bay hơi dung dịch $FeBr_2$ có lẫn tạp chất $FeBr_2$ trong bát sắt đến khi tạo thành chất lỏng đục màu hung (vì muối bazơ của Fe^{3+}). Cho thêm 5 – 10*ml* axit bromhydric và nung nóng. Vì Fe^{3+} bị kim loại của bát khử nên dung dịch có màu lục và trong suốt. Làm bay hơi dung dịch đến khi xuất hiện váng tinh thể. Để nguội. Tách các tinh thể và bỏ vào lọ đựng CO_2.

SẮT (III) BROMUA

Ferrum sisquibromatum   *Ferric bromide*   *Eisenbromid Ferribromid*


$FeBr_3.6H_2O$ TLPT 403,69

Tính chất

$FeBr_3.6H_2O$ là những tinh thể mịn, màu lục sẫm. Nóng chảy ở 27^0. $FeBr_3$ khan là những tấm nhỏ sáu mặt, màu nâu đỏ, dễ tan trong nước, rượu và ete.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT TU 642 – 52, thành phẩm phải chứa không dưới 60% Br, lượng clorua (Cl) không quá 0,6%.

Điều chế

Bỏ vào bát sứ 18*g* vỏ bào sắt tinh khiết và 50*ml* nước đun nóng trong tủ hút. Dùng phễu nhỏ giọt cho thêm dần 25*ml* brom (79*g*). Lọc nóng dung dịch $FeBr_3$, cô trong chân không đến khi bắt đầu kết tinh, để nguội và khuấy. Lấy các tinh thể ra đổ nhanh vào lọ đậy kín.

Kết quả thu được 83*g* $FeBr_3.6H_2O$ (60%).

SẮT (II) CLORUA

Ferrum chloratum	*Ferrous chloride*	*Eisenchlorur Ferrochlorid*

A. Sắt (II) clorua khan

$FeCl_2$ TLPT 126,76

Tính chất

$FeCl_2$ khan là những tinh thể lập phương, màu trắng, hoặc những bọt vảy nhỏ giống như bột hoạt thạch, những vảy nhỏ hình sáu cạnh, t.l. riêng 2,98. T chảy 673 – 674^0. Bình thường thành phẩm có màu trắng xám, để ngoài không khí có màu trắng (vì bị hydrat hóa) và chỉ sau đó mới bị oxy hóa thành màu vàng.

$FeCl_2$ nóng chảy dẫn điện tốt. Muối dễ tan trong nước, rượu metylic, rượu etylic và axeton, khó tan trong pyridin.

Điều chế

Làm trong tủ hút.

Bỏ 100 – 200*g* mạt sắt vào một ống sứ đường kính 30*mm*, dài 850*mm*, để trong lò nung ống. Nối ống với máy điều chế hydro clorua. Đầu mút của ống cắm sâu 16 – 20*cm* vào một ống bằng samôt để hứng chất thăng hoa. Khi bắt đầu đun thì đồng thời cho dòng khí nhẹ hydro clorua đi qua ống, tốc độ của dòng tăng lên dần đến 200 – 250*ml/phenolphtalein*. Giữ nhiệt độ trong khoảng 890 – 900^0. Chất thăng hoa ngưng tụ một phần ở trong ống samôt, một phần ở đầu mút ống sứ, cho nên cứ 20 – 30*ph* phải dùng thìa dài để thông lòng ống.

B. Sắt (II) clorua hydrat

$FeCl_2.4H_2O$ TLPT 198,83

Tính chất

$FeCl_2.4H_2O$ là những tinh thể màu lam, trong suốt, t.l. riêng 1,937. Ngoài không khí có màu lục vì bị oxy hóa một phần. Khi đun óng nhẹ hoặc để trên H_2SO_4 nó chuyển thành $FeCl_2.2H_2O$. Để ngoài không khí ẩm, $FeCl_2.4H_2O$ chảy rữa. Nó dễ tan trong

nước và rượu, không tan trong ete. Cần để muối trong ống hàn kín, trong đó có khí trơ.

Bảng 328 – *Độ tan $FeCl_2$ trong nước*

t^0C	$FeCl_2$ %	t^0C	$FeCl_2$ %	t^0C	$FeCl_2$ %
1,5	33,6	28,5	39,4	73	46,6
5	34,7	36,5	40,4	76,5	47,4
8	36,7	42,5	40,9	82	47,5
12,3	37,6	52,0	42,6	86	47,7
16	38,0	56	43,4	90,5	47,9
20,5	38,6	60	43,9	96	48,3
25	39,2	68,5	45,5	117,5	50,4

Bảng 329 – *Tỷ trọng dung dịch nước $FeCl_2$*

$FeCl_2$ %	d_4^{18}	$FeCl_2$ %	d_4^{18}
1	1,0075	12	1,1126
2	1,0165	14	1,1336
4	1,0348	16	1,1551
6	1,0535	18	1,1771
8	1,0726	20	1,1996
10	1,0923	25	1,2596

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4149 – 48, thành phẩm bất kỳ hạng nào cũng phải có ít nhất 99,7% $FeCl_2.4H_2O$ và tan không bị đục trong một lượng nước tương đương đã thêm một giọt axit clohydric (t.l.riêng 1,12)

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $FeCl_2.4H_2O$ các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k*
Sắt (III) (Fe)	0,01	0,02
Sunfat (SO_4)	0,02	0,04
Đồng (Cu)	0,015	0,03
Kẽm (Zn)	0,025	0,05
Asen (As)	0,0002	0,0002
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	0,04	0,1

Điều chế

1. Thành phẩm *t.k.p.t* điều chế theo phương pháp sau:

Đổ vào bát sứ 90*ml* nước và 135*ml* axit clohydric (tinh khiết, t.l. riêng 1,19). Để bát sứ trong tủ hút. Cho thêm dần 50g vỏ bào sắt (hydro bay lên, tránh lửa!). Để nguội, lọc và cô đến khi bắt đầu có váng, bỏ vào chất lỏng những mảnh sắt nhỏ đã đánh rất sạch mặt để giữ cho dung dịch không bị oxy hoá. Lọc dung dịch nóng qua bông thuỷ tinh và để nguội, lấy đũa thuỷ tinh khuấy để được những tinh thể bé.

Sau vài giờ, tách tinh thể ra và rải thành lớp mỏng để sấy trong tủ sấy, sấy khô nhanh ở 50^0, theo dõi thường xuyên quá trình sấy và dùng thìa nghiền vỡ muối. Phải sấy xong trong 10 – 15*ph*. Đổ thành phẩm vào lọ đựng khí CO_2 khô và gắn parafin.

Thu được 100*g* (60% theo HCl).

2. Để tinh chế $FeCl_2.4H_2O$ kỹ thuật khỏi Fe^{3+}, người ta hoà tan muối trong nước nóng cho đến khi gần như bão hoà và cho thêm một ít axit clohydric *(t.k.h.h)*.

Đậy bình cầu bằng nút có ống dẫn khí, một đầu của ống này dẫn vào nước và khi chất lỏng có màu lam nhạt, thì tách nhanh dung dịch nóng ra, đổ vào bình hứng chứa 2 – 3*ml* ete để đuổi hết không khí. Đổ ngay nước lọc vào bình cầu dài cổ chứa 2 – 3*ml* ete, nút chặt lại (tốt nhất là để nguội trong dòng khí CO_2) và để nguội nhưng không dưới $12,3^0$, vì dưới nhiệt độ đó sẽ lắng xuống một hydrat không bền và chứa nhiều nước hơn.

Lọc những tinh thể đã lắng xuống, dùng dòng khí CO_2 chĩa vào lớp muối đó. Sấy khô thành phẩm bằng H_2SO_4 ở trong bình hút ẩm chân không cho đến khi muối bắt đầu vụn ra. Thổi khí CO_2 vào bình phòng ẩm để đuổi hết không khí. Thành phẩm được sấy càng khô thì càng bền. Phương pháp này cho phép điều chế những tinh thể màu lam nhạt, chứ không có màu lục nhạt. Khi hoà tan, chúng không cho phản ứng của Fe^{3+} với KCNS.

SẮT (III) CLORUA

Ferrum sesquichloratum	*Ferric chloride*	*Eisenchlorid Ferrichlorid*

A. Sắt (III) clorua khan

$FeCl_3$ TLPT 162,22

Tính chất

$FeCl_3$ khan là những vảy tinh thể màu hung đen hoặc phiến lớn hình sáu mặt, t.l. riêng 2,898, có màu đỏ lựu trong ánh sáng truyền qua và màu lục có ánh kim trong ánh sáng phản chiếu. Ở 306^0 nóng chảy thành chất lỏng linh động màu đỏ, sôi và phân huỷ một phần ở 317^0. Tuy nhiên, ở 100^0, $FeCl_3$ cũng đã bay hơi rõ rệt. Ngoài không khí, nó hút ẩm mạnh và chảy rữa. Nó rất dễ tan trong nước và khi tán phát nhiều nhiệt. Nó dễ tan trong rượu, glyxerin, ete và axeton, khó tan trong benzen. Dung dịch $FeCl_3$ trong một số dung môi hữu cơ dưới tác dụng của ánh sáng bị khử thành $FeCl_2$ còn dung môi bị oxy hoá hoặc clo hoá, ví dụ $FeCl_3$ với rượu tạo nên axetaldehyt.

Điều chế

Làm trong tủ hút.

Bỏ hỗn hợp 20*g* mạt sắt tinh khiết và 8*g* than gỗ vào ống sắt được đốt nóng trong lò nung ống. Cho dòng khí clo mạnh, chỉ được lẫn một ít không khí đi qua ống. Khí đốt nóng lò đến 450 - 500^0, các tinh thể $FeCl_3$ được gom lại trong bình hứng.

Thu được gần 45*g* (78%).

B. Sắt (III) cloruahydrat

$FeCl_3.6H_2O$ TLPT 270,33

Tính chất

$FeCl_3.6H_2O$ là khối tinh thể màu hung đỏ, khá mềm, sờ thấy ẩm. Từ dung dịch nước, đôi khi kết tinh được những tập hợp hạt hình bán cầu có cấu tạo tinh thể lấp lánh. Nó chảy rữa nhanh ngoài không khí ẩm. Rất dễ tan trong nước (bảng 330), tan cả

trong rượu, glyxerin và ete. T chảy 37^0, bay hơi ở ngay 100^0. Trên 250^0, phân huỷ thành Fe_2O_3, $FeCl_3$ và Cl_2.

Bảng 330 – *Độ tan $FeCl_3$ trong nước*

t^0C	$FeCl_2$ %	t^0C	$FeCl_2$ %
0	42,7	55	78,6
10	45,0	60	78,8
20	47,9	73,5	81,8
25	49,8	80	84,0
35	73,8	100	84,3
50	75,9		

Bảng 331 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $FeCl_3$*

$FeCl_3$ %	$d^{17,5}$	$FeCl_3$ %	$d^{17,5}$
5	1,042	21	1,191
7	1,060	25	1,234
9	1,078	30	1,292
11	1,095	35	1,352
13	1,113	40	1,415
15	1,131	45	1,481
17	1,150	50	1,574

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $FeCl_3.6H_2O$ các hạng theo TCQG 4147 – 48 (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,01	0,05
Nitrat (NO_3)	0,01	0,03
Photphat (PO_4)	0,01	0,03
Sunfat (SO_4)	0,01	0,03
Đồng (Cu)	0,005	0,01
Kẽm (Zn)	0,003	0,01
Sắt (II) (Fe)	0,002	0,005
Asen (As)	0,002	0,01
Kim loại kiềm và kiềm thổ	0,1	0,5

Điều chế



$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$$

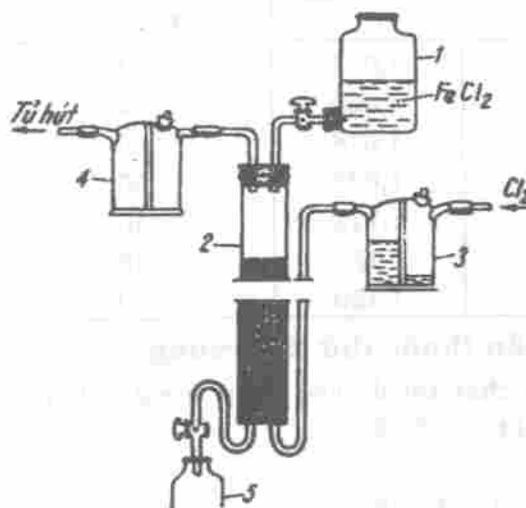


$$2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3$$

Làm trong tủ hút.

Thành phẩm hạng *t.k.p.t* hoặc *t.k.h.h.* có thể điều chế như sau:

Đổ vào bình nón cỡ 1*l* 740*ml* axit clohydric *(t.k.p.t)* 25%, cho thêm từng lượng nhỏ 120*g* vụn bào sắt tinh khiết *(có hydro, cần tránh lửa!)*. Khi giai đoạn mãnh liệt của phản ứng đã kết thúc, đun nóng dung dịch đến 80 – 90^0, lọc. Clo hóa dung dịch $FeCl_2$ vừa điều chế được (khoảng 700*ml*) trong máy vẽ ở hình 60 *(làm trong tủ hút).*



Hình 60. Sơ đồ máy clo hóa $FeCl_2$:

1. Bình áp lực; 2. Bình hấp thụ; 3.Bình rửa; 4.Bình Tisenkô; 5. Bình hứng.

Từ bình áp lực *1*, dung dịch $FeCl_2$ chảy vào bình hấp thụ *2* với tốc độ 5*ml* trong một phút. Bình hấp thụ là một cột cao 100*cm*, đường kính 4*cm*, đựng các đoạn ống thuỷ tinh dài 3*cm*, đường kính 6 – 8*mm*. Clo ở trong quả bom, qua bình rửa *3* đựng

nước đi vào phía dưới của cột với tốc độ 6*l* trong một phút. Khi clo thừa được hút vào tủ hút qua bình Tisenkô *4*.

Dung dịch đã clo hoá ở trong cột, theo ống xi phông chảy vào bình hứng *5*. Cần điều chỉnh quá trình như thế nào để oxy hoá được hoàn toàn (chất lỏng phải không cho kết tủa màu xanh với dung dịch $K_3Fe(CN)_6$).

Cô dung dịch ở 90 – 95^0 trong bát sứ đến khi có t.l.riêng đúng 1,659 ở 25^0 (nếu không tuân theo điều kiện này thì dung dịch hoặc sẽ không kết tinh được, hoặc sẽ sinh ra hydrat tinh thể khác không bền). Làm lạnh đến 4^0, thỉnh thoảng khuấy rồi tách các tinh thể đã sinh ra đổ vào lọ nút nhám.

Kết quả thu được 500*g* $FeCl_3.6H_2O$ (66% tính theo sắt).

SẮT (III) HYDROXYT

Ferrum oxydatum hydricum	*Ferric hydroxide*	*Eisenhydroxyd* *Eisenoxydhydrat* *Ferrihydroxyd*

$Fe(OH)_3$ TLPT 106,87

A. SẮT (III) hydroxyt thông thường

Tính chất

$Fe(OH)_3$ là những cục xốp, óng ánh tại chỗ bẻ gãy. Trọng lượng riêng của thành phẩm thay đổi trong khoảng từ 3,4 đến 3,9. Hầu như không tan trong nước ($4,8.10^{-9}$% ở 18^0, TT = $1,1.10^{-36}$). Độ tan trong axit phụ thuộc vào "tuổi" của thành phẩm: loại vừa mới kết tủa dễ tan trong các axit vô cơ và hữu cơ, loại đã để một thời gian khó tan. Khi đun nóng, nó mất dần nước biến thành Fe_2O_3. Ở 500 - 700^0 nó sẽ mất nước hoàn toàn.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4150 – 48, thành phẩm phải chứa 52 – 60% Fe.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $Fe(OH)_3$ hạng *tinh khiết* (%):

Chất không tan trong axit clohydric	0,1
Clorua (Cl)	0,005
Sunfat (SO_4)	0,05
Đồng (Cu)	0,05
Chất không kết tủa bằng amoniac (dưới dạng sunfat)	0,1
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,06

Điều chế

Đun nóng đến 70^0 dung dịch 200*g* $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ *(t.k.p.t)* trong 1*l* nước cất, vừa khuấy mạnh vừa dùng ống nhỏ giọt thêm NH_4OH 5% *(t.k.p.t)* đến khi hơi có mùi amoniac (tất cả gần 500*ml*). Rửa gạn kết tủa $Fe(OH)_3$ từ hai đến ba lần bằng nước nóng, vớt ra, lắc với nước nóng và lại rửa, vớt lại cho đến khi trong nước rửa không có ion NO_3 (thử bằng diphenylamin). Sấy $Fe(OH)_3$ ấm ở 110^0 và nghiền thành bột.

Hiệu suất rất cao.

B. Gel $Fe(OH)_3$ hoạt động

Tính chất

Là những hạt rắn, óng ánh, lại dễ bẻ gãy. Màu từ nâu đỏ sẫm đến đen, giống than antraxit.

Điều chế

Lấy dung dịch NH_4OH 15 – 20%, lấy dư không nhiều lắm. Khuấy trộn hỗn hợp trong 3 – 5*ph*, rửa gạn gel đến hết Cl^- trong nước rửa. Vớt gel ra, sấy khô mới đầu ở 30^0 (5 – 6 giờ) rồi sấy lâu ở 50 - 60^0 (50 – 100 giờ), sau cùng sấy ở 100 - 110^0 (6 – 8 giờ).

C. Dung dịch keo (xon) sắt (III) hydroxyt

Điều chế

1. Hoà tan 15*g* sắt (III) clorua *(t.k.p.t)* trong 50*ml* nước và lọc. Hoà tan 12*g* $(NH_4)_2CO_3$ *(t.k.p.t)* đã nghiền thành bột, vào trong 50*ml* nước nóng để nguội và lấy 40*ml* dung dịch này đổ vào dung dịch $FeCl_3$. Bớt ra 1/10 chất lỏng vừa thu được. Trung hoà phần

chất lỏng còn lại, càng chính xác càng tốt, bằng cách thêm từng giọt dung dịch $(NH_4)_2CO_3$. Kết tủa $Fe(OH)_3$ đã lắng xuống sẽ hoà tan khi khuấy, lúc đầu khuấy nhanh, sau chậm và cuối cùng còn lại dưới dạng vẩn đục. Để hoà tan vẩn đục ấy, cho thêm một ít dung dịch $FeCl_3$ hơi axit đã lấy ra ở trên. Lọc chất lỏng và đổ vào bình thẩm tích chờ cho đến khi loại hết ion Cl^-. Dung dịch keo đựng trong bình kín, để chỗ mát, có thể để lâu bao nhiêu cũng được.

2. Muốn tinh thể nhanh xon $Fe(OH)_3$ thì đổ xon nóng điều chế bằng cách thuỷ phân $FeCl_3$ vào axeton, $Fe(OH)_3$ sẽ lắng xuống, còn $FeCl_3$ và HCl vẫn ở trong dung dịch. Hoà tan kết tủa vào nước và nếu cần thiết thì tinh chế lại một lần nữa.

SẮT (III) NITRAT

Ferrum nitricum oxydatum	*Ferric nitrate*	*Ferrinitrat Salpetersaures Eisenoxyd*

$Fe(NO_3)_3.9H_2O$ TLPL 404,02

Tính chất

$Fe(NO_3)_3.9H_2O$ là những tinh thể đơn tà màu tím, t.l.riêng 1,68. Nóng chảy ở $47,2^0$ trong nước kết tinh của nó tạo thành chất lỏng màu đỏ. Chất lỏng này mất một phần HNO_3 ở 50^0 và sôi có phân huỷ ở 125^0. Thành phẩm đã nóng chảy khi để nguội đến 21^0 vẫn ở dạng lỏng. Cần để thành phẩm chỗ mát. Nó dễ tan trong nước.

Bảng 332 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $Fe(NO_3)_3$*

$Fe(NO_3)_3$ %	$d^{17,5}$	$Fe(NO_3)_3$ %	$d^{17,5}$	$Fe(NO_3)_3$ %	$d^{17,5}$
5	1,0398	30	1,2662	50	1,4972
10	1,0770	35	1,3164	55	1,5722
15	1,1182	40	1,3746	60	1,6572
20	1,1612	45	1,4338	65	1,7532
25	1,2110				

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

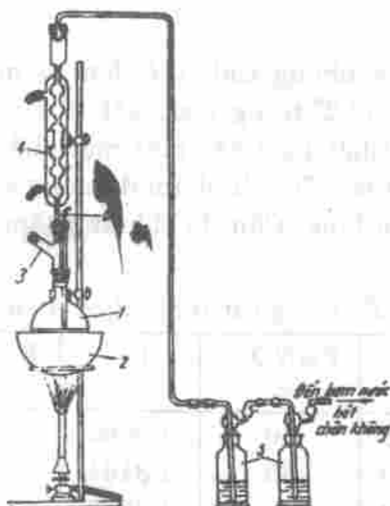
Theo TCQG 4111 – 48, thành phẩm bất kỳ hạng nào cũng cần có ít nhất 13,6% Fe.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $Fe(NO_3).9H_2O$ các hạng (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,001	0,002
Sunfat (SO_4)	0,01	0,02
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	0,05	0,1
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001	0,003
Kẽm (Zn)	0,001	0,003

Điều chế

Lấy bình cầu đáy tròn cỡ 1*l* (h.61), đặt vào nồi cách thủy *2*, lắp vào bình cầu một ống có nhánh *3*, ống này nối với ống sinh hàn ngược *4*.



Hình 61. Dụng cụ điều chế $Fe(NO_3)_3$:
1. Bình cầu đáy tròn; 2. Nồi cách thủy; 3. Ống có nhánh; 4. Ống sinh hàn ngược; 5. Bình rửa; 6. Ống.

Một ống dẫn khí từ miệng ống sinh hàn đi tới hai bình hấp thụ *5* cỡ 200*ml*. Qua nhánh đứng của ống, lắp thêm một ống thuỷ tinh *6* dài gần đến mặt chất lỏng để đưa không khí vào bình cầu. Đổ vào bình cầu 120*ml* nước và 330*ml* HNO_3 (*t.k.h.h*, t.l.riêng 1,38), đun nóng đến 40 – 50^0 và bắt đầu thêm dần vỏ bào sắt qua nhánh ngang *3*. Mỗi bình rửa đựng 60*ml* HNO_3 (*t.k.h.h*). Nối các bình rửa với một bơm hút dùng nước chảy nhẹ. Các oxyt của nitơ bay lên rất mạnh sẽ cho sục qua axit nitric và hoà tan trong axit làm cho thể tích của axit tăng lên nhiều. Chỉ nên dùng nút cao su để nối các chỗ nối.

Phản ứng tiến hành trong 2 – 3 giờ, trong khoảng thời gian đó thêm dần cho hết 60*g* vỏ bào sắt. Lọc chất lỏng trong bình cầu vào bát sứ, cô dung dịch đến khi tạo thành váng dày và đổ ngay tức khắc vào đó 225*ml* axit nitric, axit này đã được bão hoà khí nitơ oxyt và chứa trong các bình rửa.

Dùng đũa thuỷ tinh cứng trộn chất trong bát và cọ các tinh thể đã bám vào thành bát.

Lấy tấm kính đậy bát và để dung dịch kết tinh ở nhiệt độ dưới 0^0.

Nếu sau một ngày không thấy các tinh thể xuất hiện thì bỏ vào dung dịch một tinh thể bé của thành phẩm có sẵn và để yên trong 3 – 4 giờ ở nhiệt độ thấp. Sau đó đổ nước cái ra, lấy tinh thể, rửa vài lần với một ít axit nitric 20% (tổng cộng không quá 25 – 30*ml*) và đổ ngay vào lọ khô có nút đậy chặt, rồi gắn parafin.

Nếu cần phải kết tinh lại thì có thể thay thế axit bão hoà khí nitơ oxyt bằng nước cái của lần kết tinh đầu.

SẮT (III) OXYT

Ferrum oxydatum	*Ferric oxyde*	*Eisenoxyd*
	Iron sesquioxyde	*Ferrioxyd*
	Iron peroxyde	

Fe_2O_3 TLPT 159,70

Tính chất

Tuỳ theo phương pháp điều chế, bột Fe_2O_3 màu đỏ vô định hình sẽ có màu sắc óng ánh hay mờ, t.l.riêng 5,04 – 5,27 (dạng của Fe_2O_3 có t.l.riêng 4,7). T chảy 1565^0, T thăng hoa 2000^0. Fe_2O_3 rất khó tan trong axit, tan dễ nhất với một lượng nhiều gấp mười sáu lần trong hỗn hợp đun nóng gồm tám phần H_2SO_4 và ba phần nước.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4173 – 48, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa 69,8 – 70,1% Fe (sau khi sấy khô ở 120^0).

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm Fe_2O_3 *t.k.p.t* là (%):

Chất không tan trong axit clohydric	0,02
Chất tan trong nước	0,1
Sunfat (SO_4)	0,08
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,005
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	0,1
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Cu)	0,01
Hao hụt trọng lượng khi sấy khô	0,2

Điều chế

1. Thành phẩm hạng *t.k.p.t* được điều chế theo phương pháp sau:



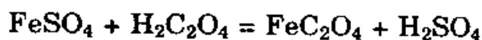
$$4Fe(NO_3)_3 = 2Fe_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$$

Đun nóng 100*g* $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ trong chén sứ lớn trên bếp điện (trong tủ hút!). Muối nóng chảy từ từ tạo nên chất lỏng màu nâu. Chất lỏng này bắt đầu sôi giải phóng HNO_4 ở 121^0. Chất lỏng đặc dần và cần phải khuấy luôn để tránh bắn té ra ngoài. Bắt đầu 130^0 trở lên, dùng thìa sứ thường xuyên khuấy chất lỏng, chất lỏng đặc lại tạo thành bột nhão (nếu không khuấy thì chất lỏng bất thình lình đông thành khối rắn). Ở 132^0 bột nhão vỡ ngay thành bột và giải phóng hơi HNO_3.

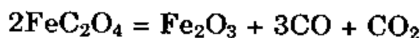
Tiếp tục trộn và đun nóng cho đến khi khô hoàn toàn. Toàn bộ quá trình kéo dài trong 20 – 25*ph*. Nghiền khối khô thành bột, đổ vào chén và nung trong lò điện ở 600 – 700^0 trong 8 – 10 giờ.

Kết quả thu được là 19g.

2. Thành phẩm hạng t.k.p.t cũng có thể điều chế từ muối Mo.



$$FeSO_4 + H_2C_2O_4 = FeC_2O_4 + H_2SO_4$$



$$2FeC_2O_4 = Fe_2O_3 + 3CO + CO_2$$

Lấy dung dịch nóng 150g muối Mo *(t.k.p.t)* trong 200*ml* nước, vừa khuấy mạnh vừa rót vào đó thành một dây nhỏ 80 – 90*ml* dung dịch $H_2C_2O_4.2H_2O$ *(t.k.p.t)* nóng và bão hoà ở 95 – 98⁰. Tách kết tủa FeC_2O_4 ra, rửa nước nóng đến khi hết SO_4^{2-} trong nước rửa, sấy khô ở 100 – 100^0, nung nóng từng lượng nhỏ trong bát sứ ở 400 – 500^0 và dùng đũa thuỷ tinh trộn luôn khi nung.

3. Muốn điều chế Fe_2O_3 tinh khiết dùng trong phân tích quang phổ, thì cần dùng các thuốc thử hạng tốt *(t.k.h.h)* và nước cất hai lần.

Hoà tan 100g Fe_2O_3 *(t.k.p.t)* trong HNO_3 đã cất hai lần, pha loãng dung dịch, lọc, đun cách thuỷ đến khi có t.l.riêng 1,55 ở 20^0 và cho kết tinh lại hai lần trong nước cất, đổ nước cái đi và chỉ lấy phần các tinh thể xuất hiện đầu tiên.Hoà tan thành phẩm hoàn toàn tinh khiết vào nước cất hai lần, lọc và làm bão hòa bằng khí NH_3 đã được rửa bằng KOH và nước.

Tách kết tủa $Fe(OH)_3$, rửa, sấy khô trên nồi cách thuỷ, nung ở 500^0 và nghiền trong cối mã não.

Kết quả thu được là 25g thành phẩm chứa 99,8 – 99,96% Fe_2O_3.

SẮT OXYT TỪ

Ferrum oxydato oxydulatum	*Ferross – ferric acid* *Magnetic oxyde of iron*	*Eisenoxyduloxyd* *Magneteisen*

Fe_3O_4 TLPT 231,55

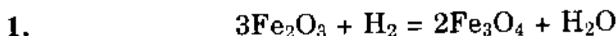
Tính chất

Fe_3O_4 khan là chất bột nặng màu đen, t.l.riêng 5,16. T chảy 1540^0. Ở trạng thái ẩm dễ bị oxy hoá ngoài không khí đến Fe_2O_3. Khi tác dụng với ít axit, nó tạo nên Fe_2O_3 và dung dịch

muối Fe^{2+} tiếp tục cho tác dụng với dư axit, nó tan hoàn toàn tạo nên muối Fe^{2+} và Fe^{3+}.

$Fe_3O_4.H_2O$ là chất bột màu nâu sẫm, đôi khi màu đen. Đun nóng đến 400^0, nó mất nước và khi nung nóng ngoài không khí, chuyển thành Fe_2O_3.

Điều chế



1. $$3Fe_2O_3 + H_2 = 2Fe_3O_4 + H_2O$$

Cũng dùng dụng cụ như khi điều chế sắt kim loại người ta khử Fe_2O_3 ở 400^0 bằng khí hydro đã bão hoà hơi nước nhờ cho khí lội qua vài bình rửa đựng nước nóng ($30 - 50^0$). Đằng trước thuyền sứ đựng Fe_2O_3 cần để dây xoắn bằng đồng để liên kết oxy. Thời gian phản ứng với một lượng cân 5g Fe_2O_3 là gần 5 giờ.



2. $$FeSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 8KOH = 4K_2SO_4 + Fe_3O_4 + 4H_2O$$

Lấy dung dịch 25*g* $FeSO_4.7H_2O$ và 25*g* $Fe_2(SO_4)_3.9H_2O$ trong 500*ml* nước đổ vào 1*ml* dung dịch KOH 5%, đun sôi.

Dùng nước nóng rửa gạn nhanh kết tủa, vớt kết tủa, ép nước và sấy khô trong khí quyển hydro bằng $CaCl_2$ hoặc H_2SO_4. Thành phần của thành phẩm gần ứng với công thức $Fe_3O_4.2H_2O$.

SẮT (III) SUNFAT

Ferrum sulfuricum oxydulatum	*Ferrous sulfate*	*Ferrosulfat*
	Green vitriol	*Schwefelsaures*
	Copperas	*Eisenoxydul*
		Eisenvitriol

$FeSO_4.7H_2O$ TLPT 278,03

Tính chất

$FeSO_4.7H_2O$ là những khối lăng trụ xiên, thuộc về đơn tà, t.l.riêng 1,895 – 1,898. Khi hoàn toàn không có lẫn Fe^{3+} thì muối có màu lam. Để ngoài không khí khô nó vụn ra thành bột trắng và lại có màu lam khi tác dụng với nước. Tan trong nước và glyxerin, không tan trong rượu.

Màu lục của thành phẩm chứng tỏ rằng trong đó có sắt (III) thành phẩm đó hút ẩm của không khí biến thành muối bazơ

màu vàng. Ở 73⁰, $FeSO_4.7H_2O$ có màu trắng ở 90⁰ nó nóng chảy và trên 250⁰ bắt đầu phân huỷ và mất SO_3. Dung dịch nước khi để ngoài không khí sẽ sinh ra kết tủa vàng của muối bazơ. $FeSO_4$ khan có t.l.riêng 3,4.

Bảng 333 – *Độ tan $FeSO_4$ trong nước*

t^0C	$FeSO_4$ %	t^0C	$FeSO_4$ %	t^0C	$FeSO_4$ %
0	15,53	50,2	32,71	70,0	35,93
10,0	17,02	52,0	33,42	77,0	31,46
20,1	21,00	54,0	34,25	80,0	30,35
30,0	24,87	60,0	35,46	85,0	28,8
40,0	28,67	65,0	35,73	90,1	27,5

Bảng 334 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $FeSO_4$*

$FeSO_4$ %	d_4^{18}	$FeSO_4$ %	d_4^{18}
1	1,0085	12	1,1220
2	1,0180	14	1,1445
4	1,0375	16	1,1675
6	1,0575	18	1,1905
8	1,0785	20	1,2135
10	1,1000		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4148 – 48, thành phẩm *t.k.h.h* cần có ít nhất 99% $FeSO_4.7H_2O$, thành phẩm *t.k.p.t* ít nhất 98%, và thành phẩm tinh khiết, ít nhất 95%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép có trong các hạng thành phẩm $FeSO_4.7H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01	0,02
Clorua (Cl)	0,0005	0,002	0,005
Đồng (Cu)	0,002	0,005	0,01
Kẽm (Zn)	0,005	0,01	0,02
Asen (As)	0,00002	0,00005	0,0005
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	0,05	0,1	0,2

Điều chế

1. Thành phẩm hạng *t.k.p.t* điều chế theo phương pháp sau:

Hoà tan mạt sắt hay dây sắt vào H_2SO_4 14 – 20%, đun nóng cho đến khi sắt còn lại không tan được nữa. Lọc dung dịch vào bình cầu, cho thêm H_2SO_4 đến phản ứng axit đối với congo, để nguội và bão hoà dung dịch bằng khí H_2S, đậy chặt bình cầu lại để yên trong hai đến ba ngày. Đun cách thuỷ chất lỏng và lọc các kết tủa C, CuS, SnS, As_2S_3 v.v... Đổ nước lọc vào bình cầu và cô đến còn một nửa, trong khi cô cho khí CO_2 đã loại sạch oxy sục qua, sau đó để dung dịch kết tinh trong khí quyển CO_2 sau một ngày, đổ nước cái đi, rửa tinh thể lúc đầu bằng nước, sau bằng rượu, đổ thành phẩm vào giữa các tờ giấy.

Các tờ giấy lọc và làm khô ở 30^0 càng nhanh càng tốt nếu tạo nên những tinh thể lớn thì bỏ vào cối nghiền thành bột rồi ép giữa các tờ giấy lọc.

2. Muốn điều chế thành phẩm hạng tinh khiết từ hạng kỹ thuật, thì hoà tan muối kỹ thuật vào nước, thêm H_2SO_4 đến phản ứng axit đối với congo và thêm mảnh sắt hoặc FeS (để loại sạch đồng và khử Fe^{3+} và để yên vài ngày, tránh không khí. Sau đó để loại sạch As, Sn v.v... Bão hoà dung dịch bằng H_2S, để yên trong vài ngày, rồi đun nóng và lọc. Thêm một ít sắt kim loại vào dung dịch, đun cách thuỷ đến t.l.riêng 1,34, lọc và để kết tinh ở nhiệt độ không quá 18^0 trong một ngày đêm (hoặc dùng rượu để kết tủa $FeSO_4.7H_2O$ như trong phương pháp 3).

3. Muốn điều chế thành phẩm tương đối bền đối với không khí và hầu như không lẫn sắt ba, người ta thêm một lượng rượu gấp ba vào dung dịch $FeSO_4$ đậm đặc tách nhanh bột tinh thể đã lắng xuống, rửa bằng rượu và làm khô trên giấy lọc ở nhiệt độ phòng cho đến khi không còn mùi rượu nữa (muốn loại sạch rượu cần rửa bột bằng nước đun sôi, bão hoà khí cacbonic).

4. Muốn điều chế $FeSO_4$ khan thì đun nóng $FeSO_4.7H_2O$ trong dòng khí mạnh của hydro, lúc đầu ở 70^0 sau ở 150 – 200^0 (tại nhiệt độ này sẽ được monohydrat $FeSO_4.H_2O$) và cuối cùng ở 250^0.

SẮT (III) SUNFAT

Ferrum sulfuricum oxydatum — *Ferric sulfate* — *Eisensulfat (oxyd) Ferrisulfat*

$Fe_2(SO_4)_3.9H_2O$ TLPT 562,04

Tính chất

$Fe_2(SO_4)_3$ là một thứ bột màu trắng hoặc vàng nhạt, t.l.riêng 3,097 để ngoài không khí chảy rữa thành chất lỏng màu hung.

$Fe_2(SO_4)_3.9H_2O$ là chất dễ kết tinh t.l.riêng 2,1, muối có khả năng tạo thành những dung dịch nước rất đậm đặc, nhưng quá trình tan xảy ra chậm. Nó tan trong rượu, không tan trong H_2SO_4. Vì bị thuỷ phân (tạo thành keo $Fe(OH)_3$ nên dung dịch nước có màu nâu đỏ, nếu cho thêm H_2SO_4 phản ứng thuỷ phân bị đẩy lùi và dung dịch hầu như không màu. Khi đun sôi dung dịch loãng muối bazơ sẽ kết tủa.

Bảng 335 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $Fe_2(SO_4)_3$*

$Fe_2(SO_4)_3$ %	d^{13}	$Fe_2(SO_4)_3$ %	d^{13}	$Fe_2(SO_4)_3$ %	d^{13}
2	1,017	16	1,162	30	1,337
4	1,036	18	1,184	32	1,365
6	1,057	20	1,208	34	1,395
8	1,077	22	1,232	36	1,427
10	1,097	24	1,258	38	1,458
12	1,118	26	1,284	40	1,490
14	1,140	28	1,310		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

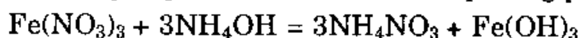
Theo ĐKKT BHC 1870 – 48 thành phẩm hạng *t.k.p.t* và *t.k.h.h* phải có ít nhất 97% thành phẩm *t.k* ít nhất 95% $Fe_2(SO_4)_3.9H_2O$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Fe_2(SO_4)_3.9H_2O$ là (%):

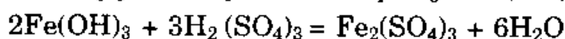
Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước đã axit hóa	0,005	0,01	0,2
Clorua (Cl)	0,005	0,002	0,005
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	0,05	0,1	0,25
Đồng (Cu)	0,002	0,005	0,01
Kẽm (Zn)	0,005	0,01	0,02
Nitơ tổng cộng (qui ra N)	0,01	0,025	0,06

Điều chế

1. Thành phẩm hạng *t.k.p.t* có thể điều chế theo phương pháp sau:



$$Fe(NO_3)_3 + 3NH_4OH = 3NH_4NO_3 + Fe(OH)_3$$



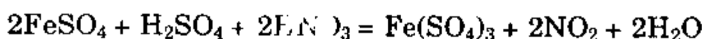
$$2Fe(OH)_3 + 3H_2(SO_4)_3 = Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

Lấy dung dịch 50*g* Fe $(NO_3)_3.9H_2O$ *(tinh khiết)* trong 50*ml*, cho thêm 65 – 70*ml* NH_4OH, t.l.riêng 0,91 *(t.k.p.t hay t.k)*. Dùng nước nóng rửa gạn nhanh kết tủa $Fe(OH)_3$ đến khi loại sạch NO_3^- (thử với dung dịch diphenylamin 1% trong H_2SO_4, nước rửa phải không có màu xanh).

Đổ kết tủa với $Fe(OH)_3$ vào bát sứ, thêm 17*g* H_2SO_4 (*t.k.h.h*, t.l.riêng 1,84) và đun nóng 1 – 2 giờ, khuấy luôn cho đến khi tan hoàn toàn. Lọc thêm vào nước lọc một giọt H_2SO_4. Cô cho đến khi chất lỏng sánh như nước đường đặc (thể tích chất lỏng còn lại 50*ml*) và để kết tinh trong một ngày đêm, nhớ cho thêm tinh thể mầm $Fe_2(SO_4)_3.9H_2O$. Tách tinh thể ra, bỏ vào kính đồng hồ và sấy khô ở 60^0.

Kết quả thu được 40*g* (80%).

2. Thành phẩm hạng *t.k.p.t* còn có thể điều chế theo phương pháp khác:



$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + 2HNO_3 = Fe(SO_4)_3 + 2NO_2 + 2H_2O$$

Làm trong tủ hút.

Đun nóng đến 70^0 dung dịch 85*g* $FeSO_4.7H_2O$ *(t.k.p.t)* trong 110*ml* nước, thêm dần 8*ml* H_2SO_4 (*t.k.p.t*, t.l.riêng 1,84) (tránh

toé ra ngoài) và sau cho thêm 100*ml* HNO_3 (*t.k.p.t*, t.l.riêng 1,35), giữ nhiệt độ ở 95 – 100^0. Dùng $K_3Fe(CN)_6$ để thử xem Fe^{2+} đã chuyển hoàn toàn thành Fe^{3+} chưa.

Lọc dung dịch, cho thêm 4*ml* H_2SO_4 và cô cho đến khi tạo thành khối nhão sền sệt: nhiệt độ 120^0. Để nguội đến 45 – 50^0 tách tinh thể ra và sấy khô ở nhiệt độ không quá 65^0.

Hiệu suất không quá 80 – 85%.

SẮT (II) SUNFUA

Ferrum sulfuratum	*Ferrous sulfide*	*Eisen sulfid*
	Iron sulfide	*Ferro sulfid*

FeS TLPT 87,92

Tính chất

FeS là khối tinh thể (hệ đơn tà) màu xám nhạt, giòn dễ nghiền thành bột xám lục, t.l.riêng 4,84. T chảy 1193 – 1197^0. Muốn cho FeS dễ dàng tan trong axit để giải phóng H_2S, thì trong FeS cần phải có dư một phần nào sắt kim loại. Dù rằng trong trường hợp đó sẽ có khí hydro lẫn vào dihydrosunfua, nhưng trong các thí nghiệm phân tích và thí nghiệm thông thường tạp chất đó không gây trở ngại gì. Nó thực tế không tan trong nước ($TT = 3{,}7.10^{-19}$ ở 18^0).

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT 87 – 52, thành phẩm cần phải chứa ít nhất 67% FeS, trọng lượng của cục thành phẩm không được quá 1*kg*.

Điều chế

Làm trong tủ hút.

1. Sắt sunfua thông thường (để điều chế H_2S) có thể điều chế như sau:

Bỏ vào một chén cao gần 10*cm*, đường kính 6 – 7*cm*, 150*g* sắt lá cắt nhỏ. Đặt chén trên giá bằng đất sét, hình ngôi sao. Giá này lại đặt trong chén sứ lớn hơn không đáy. Chén lớn phải có kích thước như thế nào để khoảng cách giữa thành của chén

trong và thành chén ngoài là 25 – 30*mm*. Đậy chén lớn bằng một cái chụp làm bằng amiăng hình nón, phía trên có lỗ, đường kính 45*mm*, để cho ngọn lửa đi ra ngoài. Sơ đồ của dụng cụ vẽ ở hình 62. Đun nóng bằng đèn khí.

Cần bố trí các bộ phận của dụng cụ và ngọn lửa như thế nào để ngọn lửa bao lấy mọi phía của chén trong và đi qua lỗ của chụp amiăng ra ngoài.

Nung nóng sắt đến nhiệt độ đỏ sáng, vừa tiếp tục nung nóng vừa cho vào chén, qua lỗ của chụp, những cục lưu huỳnh bằng quả bồ đào rừng. Cần cho dần lưu huỳnh vào sau từng khoảng thời gian một như thế nào để nó kịp phản ứng với sắt. Nếu không thì sắt sẽ bị nguội đến nhiệt độ không làm cho phản ứng xảy ra và lưu huỳnh bốc hơi mất một cách vô ích, sau khi cho thêm gần 75*g* lưu huỳnh, trong chén sẽ được một chất lỏng, đó là FeS nóng chảy có lẫn tạp chất kim loại.

Đổ chất lỏng lên tấm gang to và để cho đông cứng lại. Đổ vào chén một lượng sắt mới. Chú ý rằng khi làm lại thí nghiệm thì chén bị nứt ra nhanh chóng. Muốn sử dụng tốt chén, cần làm thí nghiệm sau kế tiếp thí nghiệm trước, không cho chén nguội, lượng thu được của mỗi lần thí nghiệm là 210*g*. Nếu thay đèn khí bằng lò rèn nhỏ và dùng chén khá lớn thì có thể tăng lượng chất phản ứng lên gấp từ bảy đến mười lần.



Hình 62. Dụng cụ điều chế FeS.

1. Phương pháp rẻ hơn là điều chế FeS từ pyrit theo phương trình:



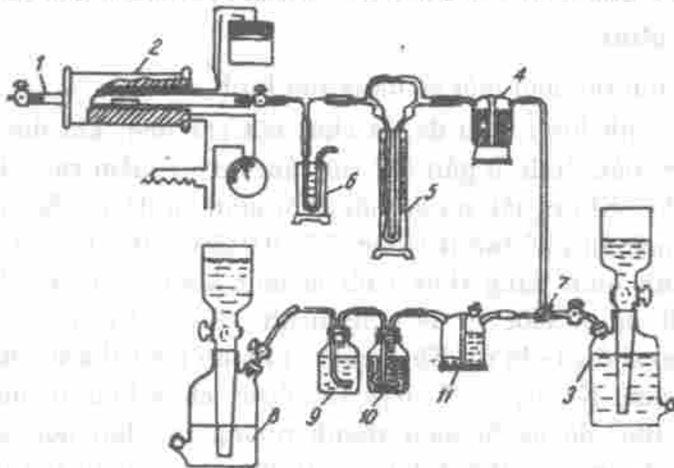
$$FeS_2 + Fe = 2FeS$$

Dùng dụng cụ như trên, đổ vào khoảng 100*g* pyrit (cục nhỏ) rải lên trên đó một lớp xốp 70*g* sắt lá cắt nhỏ. Chọn chụp hình nón đừng nhọn quá để ngọn lửa từ trên được hắt vào chén. Trong điều kiện như vậy, sắt được đốt nóng lên nhiệt độ rất cao, hơi lưu huỳnh được sinh ra từ pyrit, tiếp xúc với sắt ở nhiệt độ khá cao tạo thành

FeS, chảy thành chất lỏng linh động ở đáy chén.

Giai đoạn tiếp theo cũng làm giống như trong phương pháp 1.

2. Điều chế FeS hoàn toàn tinh khiết không lẫn tạp chất oxyt và polysunfua là vấn đề khá phức tạp. Đun nóng 35g sắt bột và 30g S *tinh khiết* nhất trong chén sứ đến khi phản ứng bắt đầu xảy ra mãnh liệt. Nghiền sản phẩm chưa tinh khiết vừa chế được và rải thành một lớp đều trong ống sứ 1 để trong lò điện 2 (h.63).



Hình 63. Dụng cụ điều chế FeS tinh khiết:

1. Ống sứ; **2.** Lò điện; **3.** Bình trữ đựng H_2S và H_2;
4. Bình đựng $CaCl_2$; **5.** Lưu kế; **6.** Áp kế;
7. Khóa ba nhánh; **8.** Bình trữ khí N2; **9,10,11.** Bình rửa.

Thổi qua ống một dòng hỗn hợp khí H_2S và H_2 (10 – 15% H_2S) lấy từ bình trữ khí 3, hỗn hợp khí này được sấy khô bằng $CaCl_2$ trong bình rửa 4. Dùng lưu kế 5 kiểm tra tốc độ khí (5 – 6 *l/giờ*), và dùng áp kế 6 kiểm tra áp suất của hệ sau khi đuổi hết không khí ra khỏi dụng cụ, cắm điện cho lò và nâng nhiệt độ đến 950 – 1050^0. Sau 3 – 4 giờ thôi đun nóng và thổi hỗn hợp khí và nhờ khoá 7 đóng bình trữ khí 8 đựng nitơ. Nitơ được tinh chế khỏi tạp chất oxy ở trong bình rửa 9 (đựng $CrSO_4$) và 10 (đựng dung dịch NH_4Cl và những dây xoắn bằng đồng) và sấy khô bằng bình rửa 11 đựng H_2SO_4.

Sau khi để nguội hoàn toàn ống 1 trong dòng khí nitơ, đổ chất đã hơi chảy ra khỏi ống. Lượng Fe và S trong thành phẩm phù hợp với công thức FeS.

SELEN

Selenum *Selenium* *Selen*

Se TLNT 78,96

Tính chất

Selen tồn tại dưới một số dạng thù hình.

Se vô định hình màu đỏ, là chất bột rất nhỏ, khi đun nóng bột đó trở nên dính, ở gần 50^0 thì sẫm lại và mềm ra. T.l.riêng 4,259 ở 20^0. Khi nguội, nó là một khối giòn và dễ vỡ. Se vô định hình đã nghiền nhỏ tan ít trong CS_2 (0,016% ở 0^0, 0,1% ở $46,6^0$). Se vô định hình dạng thuỷ tinh là một khối giòn, có t.l.riêng 4,28 ở 20^0 dễ bị xước và dễ nghiền nhỏ. Bề mặt của nó có ánh kim và tại chỗ gãy bị rỗ. Khi nghiền nhỏ nó biến thành chất bột màu đỏ sẫm. Không có T chảy xác định, chảy lỏng ở nhiệt độ cao hơn 100^0 để nguội biến thành những sợi đàn hồi được, ở 250^0 biến hoàn toàn thành lỏng ở 50^0 biến hoàn toàn thành rắn. Hầu như không tan trong CS_2.

Se tinh thể đơn tà tồn tại dưới hai dạng: dạng hình tấm màu đỏ, t.l.riêng 4,47 và dạng lăng trụ ngắn, trong suốt, màu đỏ sẫm. Hầu như không tan trong CS_2.

Se "kim loại" điều chế bằng cách làm lạnh rất từ từ Selen dạng thuỷ tinh: nó có bề mặt dạng hạt, màu xám chì, và tại chỗ gãy nhìn thấy những hạt rất nhỏ không nhẵn. T.l.riêng 4,8. T chảy $220,2^0$. Là chất bột màu xám khi nghiền nhỏ không tan trong CS_2.

T sôi của bất kỳ dạng nào của selen cũng đều là 688^0.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 5455 – 50, Selen kim loại (thuốc thử) phải là một chất bột hay những phiến có màu đen xám và phải chứa ít nhất 99,5% Se.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong Se như sau(%):

Hơi nước	0,10
Chất bã không bay hơi (ở 350^0)	0,20
Telu (Te)	0,03
Lưu huỳnh (S)	0,02
Sắt (Fe)	0,005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,01

Điều chế


1. $H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = Se + 2H_2SO_4$

Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.h.h*, người ta rót 480*g* HNO_3 38% vào 100*g* Selen *(k.thuật)* và để lắng *(ở trong tủ hút)* cho đến khi nào ngừng tan (từ một đến hai ngày). Sau đó đun nóng ở 75 – 80^0 cho đến khi tan hoàn toàn, nếu cần thì lọc rồi cho dung dịch bay hơi đến khô. Sấy bã rắn để đuổi HNO_3. Hoà tan SeO_2 vừa thu được trong 550*ml* nước lọc, làm bay hơi nước lọc đến thể tích 90*ml* để nguội từ từ. Lọc hút các tinh thể lớn H_2SO_3 và rửa với ít nước lạnh. Thành phẩm đem kết tinh lại từ một đến hai lần nữa, sau đó hoà tan trong nước, cứ 100*g* H_2SeO_3 cần 1*l* đã axit hoá với 20 – 30*ml* axit clohydric *(tinh khiết)*. Bão hoà dung dịch bằng SO_2 để kết tủa hoàn toàn Se (6 – 8 giờ). Lọc hút kết tủa, rửa để đuổi hết Cl^- rồi sấy khô, nâng dần nhiệt độ lên đến 200^0. Thành phẩm điều chế được là Selen kim loại dưới dạng bột tinh thể màu xám.

Hiệu suất 80 – 85%.

2. Người ta cho những cục Selen vào bình cổ cong có quấn amiăng phía bên ngoài, và người ta nung nóng bình cổ cong, đồng thời cho dòng khí SO_2 vào từ từ, Selen cất được sẽ chảy từ miệng bình vào trong cốc đựng nước, ở đấy nó đông đặc lại thành dạng "hạt trai".

A. Các dạng thù hình của selen

1. *Selen bột vô định hình màu đỏ*. Điều chế bằng cách dùng SO_2, Zn, Fe, $SnCl_2$, P_4O_6 v.v... để khử axit Selenic khi nguội, hoặc dùng nước để kết tủa dung dịch Se trong H_2SO_4 đặc.

2. *Selen vô định hình dạng thuỷ tinh*

Khi để nguội từ từ selen đã nóng chảy, thì dưới xa điểm nóng chảy nó vẫn còn ở trạng thái lỏng và cuối cùng khi để nguội từ từ đến 50^0 thì nó đông lại thành khối vô định hình.

3. *Selen tinh thể đơn tà*

Đun sôi 1 – 2*g* selen vô định hình màu đỏ với 1*l* CS_2 khoảng hai giờ trong bình cầu có ống sinh hàn ngược *(cẩn thận! tránh lửa!).* Cho bay hơi chậm chất lỏng màu da cam có nền lục nhạt vừa thu được ở trong một cốc có dây nhỏ quấn xung quanh và được đậy bằng mấy tờ giấy lọc. Ngoài khối tinh thể nhỏ ra, người ta còn thu được những tinh thể to, đều.

4. *Selen kim loại màu xám*

Để nguội selen nóng chảy đến 180^0 và giữ một thời gian ở nhiệt độ đó. Chẳng bao lâu nó chuyển thành một khối tinh thể, quá trình chuyển đó làm tăng nhiệt độ.

Cũng có thể đun nóng selen vô định hình khoảng vài ba giờ ở 150 – 200^0.

B. Selen keo

Điều chế

1. Khi trộn lẫn các dung dịch SO_2 và H_2SeO_3 với những lượng tính theo phương trình:



$$2H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = Se + 2H_2SO_4$$

thì màu của chất lỏng sẽ nhanh chóng chuyển thành vàng, sau đó thành da cam và cuối cùng thành màu đỏ máu. Nếu các dung dịch không loãng lắm, thì sẽ tạo thành kết tủa đỏ sẫm, chất lỏng trở nên trong suốt, nhưng vẫn giữ màu đỏ sẫm. Kết tủa chính là selen tan, ngay sau khi vừa điều chế, nó có thể tan hoàn toàn trong nước, tạo thành chất lỏng trong suốt, màu đỏ.

Khi để lâu (ngay cả dưới nước) nó dần trở nên không tan.

Khi thấm tích chất lỏng, người ta thu được một dung dịch không có tạp chất.

1. Muốn điều chế một dung dịch keo rất bền, người ta thêm từng giọt dung dịch hydrazin – hydrat 0,05% vào dung dịch chứa 1*g* SeO_2 đã tinh chế trong 500*ml* nước ấm. Thường thì màu vàng xuất hiện ngay tức khắc, khi nung mạnh hơn nữa, thì màu chuyển sang đỏ sẫm. Muốn được thật tinh khiết, người ta thẩm tích dung dịch.

2. Hoà tan Selen đã nghiền nhỏ vào một vài mililit hydrazin – hydrat cho đến bão hoà, muốn bão hoà nhanh chóng thì phải khuấy mạnh: khi đó sẽ tạo thành một dung dịch đặc sệt có màu sẫm.

Thêm vài giọt dung dịch đó vào một vài lít nước đã khuấy thật nhanh thì sẽ được một dung dịch rất bền có màu rất đỏ.

3. Thêm axit axetic kết tinh được với những trọng lượng khác nhau vào dung dịch Se đỏ trong cacbon disunfua. Dưới ánh sáng truyền qua, những xon vừa điều chế này hầu như không có màu, dưới ánh sáng phản chiếu, màu của chúng thay đổi từ đỏ và hồng sang hơi vàng, tuỳ thuộc vào nồng độ. Các xon đó bền trong vòng ba ngày.

Bằng phương pháp đó, người ta điều chế được những xon với các nồng độ Se là 0,00179 – 0,447*g/l* và CS_2 là 0,2 – 50%.

STRONTI CACBONAT

Strontium carbonicum	*Strontium cacbonate*	*Strontium karbonat*

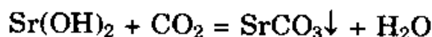
$SrCO_3$ TLPT 147,63

Tính chất

$SrCO_3$ là chất bột màu trắng, gồm những tinh thể không màu thuộc hệ thoi. T.l.riêng 3,70g/cm^3. Ở 929^0 nó chuyển sang dạng lục phương. T chảy 1497^0 (dưới áp suất CO_2 60 bazơ). Khi đốt nóng nó bị phân huỷ thành SrO và CO_2 (áp suất CO_2 đạt 760*mmHg* ở 1211^0). $SrCO_3$ hầu như không tan trong nước (TT = $1{,}1.10^{-10}$), tan tốt trong các axit.

Điều chế

1. Có thể điều chế thành phẩm bằng cách dùng cacbon dioxyt để kết tủa nó từ dung dịch stronti hydroxyt:

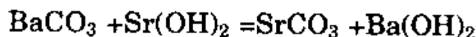


$$Sr(OH)_2 + CO_2 = SrCO_3\downarrow + H_2O$$

Cho CO_2 tinh khiết đi qua dung dịch $Sr(OH)_2$ đến khi kết tủa $SrCO_3$ ngừng thoát ra. Sau đó đun sôi hỗn hợp 30*ph* để phân huỷ $Sr(HCO_3)_2$ tạo thành. Lọc hút kết tủa $SrCO_3$ trên phễu Busne, rửa bằng nước rồi sấy khô ở 150 – 250^0.

Hiệu suất ~100%.

2. Muốn tinh chế để tách tạp chất $BaCO_3$ ra khỏi stronti cacbonat kỹ thuật, thì dùng stronti hydroxyt để chuyển Ba^{2+} vào dung dịch:



$$BaCO_3 + Sr(OH)_2 = SrCO_3 + Ba(OH)_2$$

Khuấy trong ba giờ ở 95 – 97^0 20*g* $SrCO_3$ với dung dịch $Sr(OH)_2$ (1,4g/l, thể tích dung dịch được tính toán sao cho hàm lượng $Sr(OH)_2$ trong hỗn hợp phản ứng gấp đôi lượng tính theo hệ số hợp thức [tiêu tốn khoảng 13*g* $Sr(OH)_2.8H_2O$ đối với 1*kg* $SrCO_3$ (loại kỹ thuật)]. Lọc kết tủa rửa cẩn thận bằng nước, rồi sấy khô ở 100^0.

Thành phẩm thu được chứa 57% SrO và không quá 0,03% BaO.

STRONTI CLORUA

Strontium chloratum	*Strontium chloride*	*Strontium chlorid*

$SrCl_2.6H_2O$ TLPT 266,64

Tính chất

$SrCl_2.6H_2O$ là những hình kim dài trong suốt có sáu góc và sáu mặt, t.l.riêng 1,96, bị phân huỷ ngoài không khí ẩm ở $61,5^0$ nó chuyển sang dihydrat $SrCl_2.2H_2O$; ở 100^0 nó mất nốt hai nước kết tinh còn lại và ở 868^0 nóng chảy thành một khối như thuỷ tinh có t.l.riêng 3,08. T sôi 1250^0 (ngoại suy). Dễ tan trong nước, tan được trong rượu 99% (0,86% ở lạnh, 0,38% khi đun sôi).

Bảng 336 – *Độ tan $SrCl_2$ trong nước*

t^0C	$SrCl_2$ %	t^0C	$SrCl_2$ %
0	30,7	60	45,4
10	32,6	70	47,3
20	35,0	80	48,0
30	37,5	90	49,0
40	40,0	100	50,5
50	42,7	110	52,2

Bảng 337 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $SrCl_2$*

$SrCl_2$ %	d_4^{15}	$SrCl_2$ %	d_4^{15}	$SrCl_2$ %	d_4^{15}
2,97	1,028	14,88	1,143	26,78	1,280
5,95	1,054	17,85	1,175	29,76	1,318
8,92	1,083	20,83	1,209	32,73	1,358
11,90	1,112	23,80	1,244	33,92	1,374

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4140 – 48, tất cả các hạng thành phẩm phải chứa ít nhất 99,7% $SrCl_2.6H_2O$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $SrCl_2.6H_2O$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,003	0,005
Sunfat (SO_4)	0,0013	0,0025
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,0002	0,001
Bari (Ba)	0,02	0,1
Canxi (Ca)	0,03	0,05
Sắt (Fe)	0,00003	0,00009
Kim loại kiềm và magiê (dưới dạng sunfat)	0,012	0,024

Điều chế (*)

1. Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t*, người ta dùng nước rửa gạn 100*g* $SrCO_3$ *(k.thuật)* để đuổi SO_4^{2-}, sau đó thêm 5 – 6*l* nước máy và rót axit clohydric kỹ thuật vào cho đến khi CO_2 ngừng thoát ra *(tránh lấy dư)*. Thêm $SrCO_3$ để trung hoà hoàn toàn HCl, thêm 2 – 4*ml* H_2O 30% rồi đun nóng, khi đó $Fe(OH)_3$ sẽ kết tủa xuống.

Lọc dung dịch, thêm vào nước lọc 4*ml* axit clohydric (*t.k.h.h*, t.l.riêng 1,19) cô dung dịch trên nồi cách thuỷ đến t.l. riêng 1,48 – 1,50 (ở 15^0) rồi để nguội. Lọc hút các tinh thể $SrCl_2.6H_2O$, rửa với một ít nước lạnh, rồi cho vào bình có nút nhám. Nước cái cũng cho bay hơi rồi để kết tủa.

Hiệu suất đạt được 80%.

2. Muốn điều chế thành phẩm hạng *"tinh khiết quang phổ không có Ba, Ca và Mg"*, người ta tinh chế thành phẩm $SrCl_2.6H_2O$ (*t.k.p.t*) theo cách đặc biệt. Tất cả công việc đều tiến hành trong những bình đã rửa cẩn thận, chỉ dùng giấy lọc không tàn và nước cất hai lần.

Lọc dung dịch chứa 375*g* $SrCl_2.6H_2O$ *t.k.p.t* trong 375*ml* nước và cho bay hơi ở 50^0 cho đến t.l.riêng 1,39 bảo vệ cẩn thận để tránh bụi. Để yên dung dịch một đêm để kết tinh: sau đó lọc hút muối vừa kết tủa xuống. Thu được gần 200*g*.

Lại hoà tan thành phẩm vừa thu được trong 250*ml* nước, lọc vào bình hình nón ở trong tủ hút và khi dùng nước đá để làm lạnh người ta cho khí HCl đi qua trong khoảng 1 – 1,5 giờ để làm bão hoà dung dịch. Lọc hút các tinh thể $SrCl_2.6H_2O$ rồi sấy khô. Thu được gần 125*g* thành phẩm tinh khiết quang phổ, thành phẩm chỉ chứa một lượng nhỏ tạp chất Na (ít hơn 0,005%). Để đuổi tạp chất đó, người ta có thể kết tủa lại bằng hydroclorua trong cốc bằng platin.

(*) Cách loại tạp chất Ba^{2+}, xin xem ở Stronnti nitrat.

Khi cô nước cái, còn có thể thu được một lượng lớn thành phẩm loại thuốc thử thường, hiệu suất tổng cộng có thể đến 80 – 85%.

3. Muốn kết tinh lại $SrCl_2$ bẩn, người ta hoà tan 100*g* muối trong 120*ml* nước nóng, lọc qua giấy lọc gấp và để nguội đến 0^0. Lọc hút các tinh thể và sấy ở 40 – 50^0.

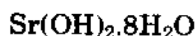
Hiệu suất của sản phẩm đã kết tinh lại khi sử dụng nước cái là 80%.

4. Muốn tinh chế thành phẩm để loại Ba^{2+} có thể sử dụng các phương pháp nêu ở mục "*Stronti nitrat*".

Có thể loại các vết Fe^{3+} bằng phương pháp hấp thụ trên bông thuỷ tinh.

STRONTI HYDROXYT

Strontium oxydatum hydricum | *Strontium hydroxide* | *Strontium hydroxyd*


$Sr(OH)_2.8H_2O$ TLPT 265,77

Tính chất

$Sr(OH)_2.8H_2O$ là những tinh thể tứ phương trong suốt, t.l.riêng 1,4. Nóng chảy khi đun nóng, dần dần mất nước kết tinh ở nhiệt độ cao hơn 100^0. Để ngoài không khí rất háo CO_2, chuyển thành $SrCO_3$.

Bảng 338 – *Độ tan $Sr(OH)_2$ trong nước*

t^0C	$Sr(OH)_2$ %	t^0C	$Sr(OH)_2$ %	t^0C	$Sr(OH)_2$ %
0	0,41	40	1,74	80	7,70
10	0,56	50	2,50	90	14,10
15	0,67	60	3,56	100	21,80
20	0,80	70	5,11	101,2	22,80
30	1,17				

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT BHC 263 – 51, ở thành phẩm *tinh khiết* lượng chất bị mất khi nung không được quá 62,0%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong thành phẩm $Sr(OH)_2.8H_2O$ *tinh khiết* như sau (%):

Chất không tan trong axit clohydric	0,01
Clorua (Cl)	0,005
Sắt (Fe)	0,001
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001
Bari (Ba)	0,1
Canxi (Ca)	0,1
Kim loại kiềm và magiê (dưới dạng sunfat)	0,2

Điều chế

Kết tủa dung dịch bão hoà $SrCl_2$ hoặc $Sr(NO_3)_2$ *(t.k.p.t)* bằng dung dịch NaOH 25% *(t.k.h.h)* không có chứa các sunfat và các cacbonat. Khi đó sẽ thoát ra một lượng lớn tinh thể $Sr(OH)_2.8H_2O$. Lọc hút thật nhanh các tinh thể đó, rửa với nước lạnh không có chứa CO_2 rồi kết tinh lại từ nước nóng.

Hiệu suất 60 – 70%.

STRONTI NITRAT

Strontium nitricum — *Strontium nitrate* — *Strontium nitrat*



$Sr(NO_3)_2$ TLPT 211,65

Tính chất

$Sr(NO_3)_2$ là những tinh thể hình tám mặt trong suốt, t.l.riêng 2,93. Khi đun nóng chúng nứt vỡ ra và ở 645^0 thì nóng chảy, tạo thành SrO và $Sr(NO_3)_2$.

Dễ tan trong nước, không tan trong rượu. Khi kết tinh từ dung dịch nguội (dưới $31,3^0$) sẽ thoát ra những tinh thể đơn tà $Sr(NO_3)_2.4H_2O$ những tinh thể đó lên hoa nhanh ngoài không khí và mất nước ở 100^0.

Bảng 339 – Độ tan của $Sr(NO_3)_2$

t^0C	$Sr(NO_3)_2$ %	t^0C	$Sr(NO_3)_2$ %	t^0C	$Sr(NO_3)_2$ %
0	28,3	40	47,7	80	49,3
5	32,2	50	48,0	90	50,0
10	35,5	60	48,5	100	50,3
20	41,5	70	48,8	107,9	50,7
30	46,7				

Bảng 340 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $Sr(NO_3)_2$*

$Sr(NO_3)_2$ %	$d_{19,5}^{19,5}$	$Sr(NO_3)_2$ %	$d_{19,5}^{19,5}$	$Sr(NO_3)_2$ %	$d_{19,5}^{19,5}$
2	1,017	8	1,068	25	1,235
4	1,034	10	1,085	30	1,292
5	1,041	15	1,131	35	1,354
6	1,049	20	1,181	40	1,422

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 5429 – 50, thành phẩm đã sấy khô hạng *t.k.p.t* và *tinh khiết* phải chứa ít nhất là 99,5% $Sr(NO_3)_2$. Hao hụt trọng lượng khi sấy khô không được vượt quá 0,1% đối với thành phẩm hạng t.k.p.t và 0,5% đối với thành phẩm hạng *tinh khiết*.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Sr(NO_3)_2$ như sau (%):

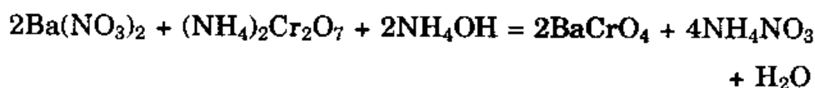
Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong nước	0,005	0,01
Clorua (Cl)	0,0005	0,002
Sunfat (SO_4)	0,01	0,02
Sắt (Fe)	0,0002	0,0005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,001	0,002
Bari (Ba)	0,02	0,2
Canxi và magiê (Ca và Mg)	0,03	0,05
Kim loại kiềm (dưới dạng sunfat)	0,1	0,2

Ngoài ra, còn phải kiểm tra độ axit của thành phẩm. Muốn vậy, hoà tan 5*g* thành phẩm trong 25*ml* nước, rồi thêm một giọt dung dịch 0,1% metyl đỏ trong rượu. Màu đỏ vừa xuất hiện phải chuyển sang vàng khi thêm không quá hai giọt NaOH 0,1*N*.

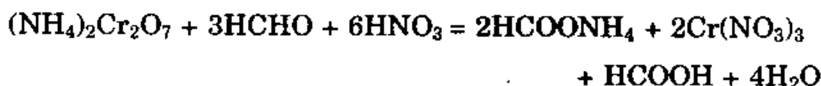
Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* đi từ stronti nitrat kỹ thuật, người ta phải tinh chế nó để đuổi Ba^{2+}. Điều đó được tiến hành theo hai phương pháp:

1. Để đuổi tạp chất Ba^{2+}, người ta kết tủa nó dưới dạng $BaCrO_4$ bằng cách thêm $(NH_4)_2Cr_2O_7$ rồi tiếp theo đó khử $Cr_2O_7^{2-}$ dư bằng fomalin và bằng cách dùng NH_3 để kết tủa Cr^{3+}.



$$2Ba(NO_3)_2 + (NH_4)_2Cr_2O_7 + 2NH_4OH = 2BaCrO_4 + 4NH_4NO_3 + H_2O$$



$$(NH_4)_2Cr_2O_7 + 3HCHO + 6HNO_3 = 2HCOONH_4 + 2Cr(NO_3)_3 + HCOOH + 4H_2O$$

Khuấy và rót dung dịch(*) chứa 7,5*g* $(NH_4)_2Cr_2O_7$ trong 300*ml* nước có chứa 2,5*ml* NH_4OH (t.l.riêng 0,91) vào dung dịch đã đun nóng đến 70 – 80^0 chứa 500*g* thành phẩm trong 4*l* nước. Đun nóng hỗn hợp và để yên một đêm.

Sang ngày hôm sau, đem lọc kết tủa $BaCrO_4$, đun nóng nước lọc đến 75 – 80^0 rồi axit hoá nó bằng 12*ml* HNO_3 (t.l.riêng 1,4) sau đó, thêm 35*ml* fomalin 40% cho đến khi khử hoàn toàn $Cr_2O_7^{2-}$ (chuyển màu da cam của dung dịch sang màu chàm). Rót thêm 25*ml* NH_4OH (t.l.riêng 0,91) rồi lọc kết tủa $Cr(OH)_3$: cô nước lọc đến t.l.riêng 1,45, để nguội cho đến khi kết tinh. Nước cái lại cô tiếp và kết tinh. Hàm lượng Ba^{2+} trong thành phẩm đã tinh chế không vượt quá 0,02%.

(*) Cần phải phân tích để xác định trước hàm lượng Ba^{2+} trong thành phẩm. Lượng thuốc thử nêu ra trong phương pháp này chỉ áp dụng đối với thành phẩm có chứa 1,5% Ba^{2+}.

2. Phương pháp thứ hai dựa vào độ tan nhỏ của $BaSO_4$ ($TT = 1.10^{-10}$) so với $SrSO_4$ ($TT = 2,8.10^{-7}$), do đó $BaSO_4$ kết tủa xuống hơn $SrSO_4$.

Rót từ từ, rất chậm, một dung dịch chứa 20*ml* H_2SO_4 (t.l.riêng 1,84) trong 200*ml* nước vào trong dung dịch đã đun nóng đến 80^0, chứa 600*g* thành phẩm trong 1200*ml* nước. Để kiểm tra xem Ba^{2+} đã kết tủa hoàn toàn chưa, người ta thêm CH_3COONa, từ hai đến ba giọt CH_3COOH và 1*ml* $K_2Cr_2O_7$ vào trong 5*ml* dung dịch đã lọc sạch, khi đó không được có vẩn đục.

Để lắng, lọc rồi cho nước lọc bay hơi như ở phương pháp 1.

STRONTI OXYT

Strontium oxydatum	*Strontium oxide*	*Strontium oxyd*

SrO TLPT 103,63

Tính chất

SrO là một khối chất xốp, màu xam xám, t.l.riêng 4,5 có cấu tạo tinh thể hoặc vô định hình. T chảy 2430^0. Khi thêm nước thì biến thành $Sr(OH)_2$ và thoát ra một lượng nhiệt lớn.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT TU – 867 – 53, thành phẩm hạng *tinh khiết* phải là chất bột hoặc những cục màu trắng hoặc trắng xám, lượng hao hụt khi nung không được quá 2%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong SrO *tinh khiết* như sau (%):

Chất không tan trong axit clohydric	0,05
Clorua (Cl)	0,01
Sunfat (SO_4)	0,05
Sắt (Fe)	0,005

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm dùng làm thuốc thử, người ta nung 250*g* $Sr(NO_3)_2$ *(t.k.p.t)* trong chén sứ hoặc chén samôt ở

400 – 500^0, sau đó giữ nhiệt độ 900^0 trong 3 – 4 giờ rồi làm nguội trong bình hút ẩm chân không. Sau khi đã nguội đem đập vỡ chén, tinh chế khối chất cho sạch lớp (bẩn) bên ngoài, nghiền nhỏ và nếu cần thì rây đi.

Thu được 80 – 90*g* (65 – 75%).

STRONTI SUNFUA

Strontium sulfuratum	*Strontium sulphide*	*Strontium sulfid*

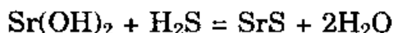
SrS TLPT 119,68

Tính chất

SrS là chất bột hoặc tinh thể màu xám tươi hoặc vàng nhạt thuộc hệ lập phương. T.l.riêng 3,70g/cm^3 ở 15^0. T chảy khoảng 2000^0, ít tan trong nước.

Điều chế

Có thể điều chế thành phẩm với độ tinh khiết của thuốc thử bằng cách cho stronti hydroxyt tác dụng với hydrosunfua:



$$Sr(OH)_2 + H_2S = SrS + 2H_2O$$

Đun nóng $Sr(OH)_2.8H_2O$ trong bát sứ ở 200^0 khoảng 1 – 2 giờ để làm mất nước. Rây sản phẩm vừa thu được, thu lấy những hạt lớn hơn 0,5*mm*. Cho $Sr(OH)_2$ vào một ống thủy tinh đặt thẳng đứng dùng làm ống phản ứng, rồi cho H_2S (thí nghiệm làm trong tủ hút) đi qua ống (phản ứng cần đun nóng). Cho khí đi qua đến khi ống phản ứng nguội đi hoàn toàn. Muốn tinh chế để tách các plysunfua SrS_n thì chuyển thành phẩm thu được lên phễu Busne, rửa bằng rượu etylic và ete dietylic (với 100*g* $Sr(OH)_2$ khan tốn hết 150*ml* rượu và 70*ml* ete), rồi lọc hút thật cẩn thận. Ép bột SrS, rải đều một lớp mỏng trên giấy, phơi khô trong không khí 5*ph*, cho vào các ampun thủy tinh, rồi hàn kín ngay lại.

Thành phẩm chứa ~ 86% SrS.

SUNFURYL CLORUA

Sulfuryl chloride — *Sulfuryl chlorid*
Schwefelsaure chlorid

SO_2Cl_2 TLPT 134,980

Tính chất

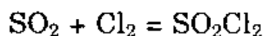
SO_2Cl_2 là một chất lỏng linh động không màu, t.l.riêng 1,67 ở 20^0 bốc khói nhẹ ngoài không khí và có mùi đặc biệt, T chảy – $54,1^0$. T sôi $69,1^0$. Trong nước lạnh bị phân huỷ chậm, nhưng nhanh hơn trong nước nóng: nó cũng bị axit và rượu phân huỷ.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BĐD 45 – 40, khí chưng cất thành phẩm *(tinh khiết)* thì phần cất ở khoảng 67 – $70,2^0$ phải chiếm không kém 95% về thể tích: d_2^{20} 1,655 – 1,675.

Điều chế

1. Người ta điều chế SO_2Cl_2 bằng cách hoá hợp Cl_2 với SO_2, dùng long não làm chất xúc tác:



$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$$

Muốn vậy, lấy một bình cỡ trung bình, cho vào đó 10*g* long não giã vụn và đậy nút lại, xuyên qua nút có hai ống, đầu ống dẫn khí vào thì đặt gần sát đáy bình, còn ống dẫn khí ra thì chỉ cần xuyên qua khỏi nút là được.

Khi đã nhúng bình vào trong chậu nước đá người ta cho vào bình dòng khí SO_2 đã được sấy khô bằng axit sunfuric, khi đó long não được hấp thụ khí sẽ nóng chảy. Khi nào long não đã bắt đầu bão hoà (một phần long não hấp thụ khoảng 0,88 phần trọng lượng SO_2 ở áp suất 725*mmHg*) thì người ta ngừng khí SO_2 và bắt đầu cho vào khí clo khô, khí này mất màu ngay vì nó bị chất lỏng hấp thụ. Sau khi đã bão hoà clo, người ta lại cho SO_2 vào lần nữa, rồi lại cho clo. Cứ như thế, khi nào thu được gần 30*g* SO_2Cl_2 thì người lắp ống ba nhánh và cho hỗn hợp khí SO_2 và Cl_2 đồng thời vào bình qua ống ba nhánh: phải điều chỉnh tốc độ của các khí như thế nào để chất lỏng trong bình cầu không có màu xanh lục. Ở những điều kiện như vậy, phản

ứng tiến hành nhanh và êm dịu.

Sau khi thu được một lượng thành phẩm cần thiết, người ta chưng cất nó trên nồi cách thuỷ ở 69 – 70^0.

Sau lần cất thứ nhất, sản phẩm còn chứa long não, khi cất lại, người ta thu được thành phẩm hoàn toàn tinh khiết.

Trọng lượng long não đem dùng phải gần bằng 2% trọng lượng SO_2Cl_2 điều chế được.

2. Dưới đây mô tả một bộ dụng cụ tiện lợi cho việc điều chế sunfuryl clorua bằng phản ứng kết hợp SO_2 và Cl_2 có mặt chất xúc tác là than hoạt tính.

Người ta cho khí clo và khí SO_2 đã được sấy khô đi qua H_2SO_4 đặc, với những thể tích bằng nhau vào trong bình phản ứng – bình Drêxen 1 – bằng ống ba nhánh 2 (h.64). Để định phân lượng khí, người ta gắn một lưu kế vào trước ống ba nhánh 2 tốc độ khí SO_2 và Cl_2 đi vào bình phản ứng khoảng 150 – 200*ml/ph*.

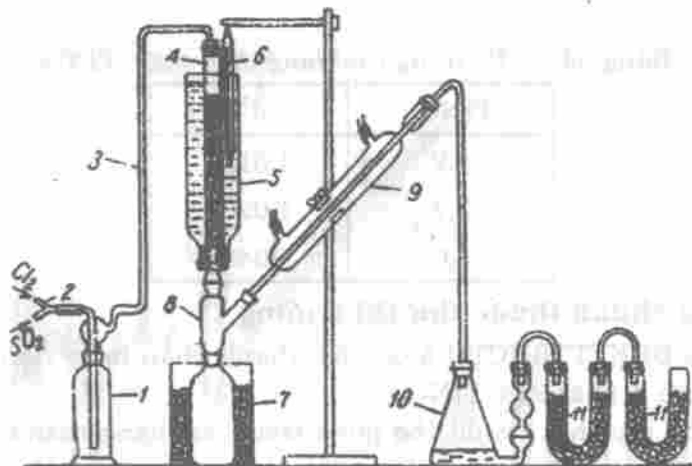
Hỗn hợp khí đi theo ống 3 vào trong cột phản ứng 4 – đó là một ống thuỷ tinh rộng (đường kính 20*mm*, chiều dài 300*mm*) chứa đầy các hạt than hoạt tính đặt trong bình ống 5 đựng nước. Nhiệt độ của nước được kiểm tra bằng nhiệt kế 6 và phải luôn luôn giữ ở gần 30^0.

Phản ứng bắt đầu ngay lập tức, thu SO_2Cl_2 vào bình thu 7 ngâm trong nước đá. Đuổi các khí còn thừa qua ống nhánh, ống sinh hàn ngược 9, bình rửa đựng nước 10 và hai ống hình chữ U 11 chứa đầy vôi tôi xút.

Những chỗ nối giữa ống nối 8 với cột phản ứng 4, bình thu 7 và ống sinh hàn 9 đều mài nhám(*).

Sau khi điều chế xong, người ta rót SO_2Cl_2 vào trong các ống nghiệm rồi hàn ngay lại. Thành phẩm hoàn toàn tinh khiết và sôi ở 68 – 69^0.

(*) Dùng cột cao 1*m*, đường kính 25*mm*, người ta có thể điều chế được đến 1,5*kg* CO_2Cl_2 trong một giờ.



Hình 64. Dụng cụ để điều chế sunfuryl clorua

1. Bình Đrêken; **2.** Ống ba nhánh; **3.** Ống dẫn khí; **4.** Cột phản ứng; **5.** Bình ống; **6.** Nhiệt kế; **7.** Bình thu; **8.** Ống nhánh, **9.** Ống sinh hàn ngược; **10.** Bình rửa; **11.** Các ống hình chữ *U*.

TALI NITRAT

Tallium natricum *Tallium natricum* *Tallium natricum*

$TlNO_3$ TLPT 266,40

Tính chất

$TlNO_3$ là các tinh thể không màu, t.1, riêng 5,56, ta trong nước, không tan trong rượu. T chảy 205^0.

Bảng 314 – *Độ tan $TlNO_3$ trong nước*

t^0C	$TlNO_3$ %	t^0C	$TlNO_3$ %
0	3,76	60	31,6
10	5,86	80	52,6
20	8,72	100	80,5
40	17,3		

Bảng 342 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $TINO_3$*

$TINO_3$	d^{15}
2,2	1,0186
3,2	1,0269
5,0	1,0439

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTTBHCTU 593 – 52, thành phần hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất 99% $TINO_3$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $TINO_3$ như sau (%).

Tạp chất	
Chất không tan trong nước	0,01
Chất bị NH_4OH kết tủa	0,01
Chất không bị $(NH_4)_2S$- kết tủa	0,1
Kim loại nặng nhóm H_2S (quy ra Cu)	0,005
Sắt (Fe)	0,001

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm dùng làm thuốc khử, người ta hòa tan 20g tali kim loại trong 50*ml* HNO_3 (*t.p.k.t*) 12% khi đun nóng lên nồi cách thủy. Lọc dung dịch, cô đến khi kết tinh rồi lọc hút các tinh thể. Khi cô nước cái, người ta thu thêm được đến 25g thành phẩm.

TELU

Tellurum *Tellurium* *Tellur*

Te TLNT 127,61

A. Telu thường

Tính chất

Kết tủa telu vừa điều chế bằng phương pháp khử là một chất bột nặng, màu nâu, t.l. riêng 6,1, T chảy 452,5^0, T sôi 1390^0. Sau khi làm nóng chảy và để nguội telu, người ta được một khối dạng tinh thể, màu trắng thiếc, khá giòn, có ánh kim loại rõ ràng. Dạng tinh thể là khối mặt hình thoi sáu góc. T.l. riêng 6,24. Không tan trong

tất cả các dung môi trơ. Chỉ tan trong những chất lỏng nào tạo thành hợp chất hóa học với Te, ví dụ trong H_2SO_4 đặc.

Điều chế

Để điều chế người ta hòa tan *(ở trong tủ hút)* 50*g* telu *(kỹ thuật)* trong 250 – 300*ml* HNO_3 (t.l. riêng 1,34). Thêm 20*g* CrO_3 để oxy hóa H_2TeO_3 đến H_2TeO_4, làm bay hơi dung dịch đến khi có váng dày rồi để nguội. Lọc các tinh thể, rửa hai lần bằng những lượng nhỏ HNO_3, hòa tan trong nước nóng với trọng lượng gấp ba lần rồi thêm vào dung dịch một thể tích HNO_3 (*t.k.h.h,* t.l. riêng 1,4) gấp hai lần. Hòa tan các tinh thể H_2TeO_4 vừa tách ra trong nước, rồi lại kết tủa chúng bằng axit nitric, và sau đó kết tinh lại hai lần từ nước.

Hòa tan axit vừa tinh chế bằng cách đó vào 850*ml* nước, axit hóa bằng axit clohydric *(t.k.h.h),* đun nóng và bão hòa dung dịch bằng SO_2 trong khoảng 1,5 – 2 giờ. Sau đó giữ hỗn hợp một giờ ở nhiệt độ 60 – 70^0, để nguội rồi lọc hút để lấy kết tủa telu. Rửa hai lần bằng axit clohydric, sau đó rửa bằng nước để đuổi Cl^-, lọc hút thật khô rồi sấy hai giờ ở 100^0.

Thu được 45 – 47*g* (90 – 95%).

B. Telu keo

Điều chế

Hòa tan 2 – 3*g* H_2TeO_4 tinh thể tinh khiết nhất vào 1*l* nước cất nguyên chất nhất rồi đun nóng dung dịch trên nồi cách thủy đến 40 – 50^0; nhiệt độ cao hơn tuy không có hại trực tiếp nhưng làm cho dung dịch có màu vàng nếu như nước và cốc không hoàn toàn tinh khiết.

Trộn lẫn dung dịch vừa điều chế bằng cách đó với dung dịch $N_2H_4.H_2O$ 0,05%. Khi mới thêm những giọt chất khử đầu tiên màu đã xuất hiện ngay và tạo thành hydroxon. Thêm từng giọt dung dịch $N_2H_4.H_2O$ cho đến khi nào màu của chất lỏng không biến đổi nữa rồi rót hydroxon vào dụng cụ thẩm tích và để yên cho đến khi đạt được độ tinh khiết hoàn toàn.

Không nên lọc hydroxon chưa được làm tinh khiết, vì khi đó một phần sẽ bị kết tủa dưới dạng gel.

THIẾC

Stannum *Tin* *Zinn*

Sn TLNT 117,70

Tính chất

Sn là kim loại màu trắng bạc óng ánh, rất mềm và dễ dát mỏng, kéo dài (kết tinh thành hệ chính phương), t.l. riêng 7,287 ở 15^0. Khi uốn cong nó bị nứt; trên 195^0 trở nên giòn do biến thành dạng thù hình khác (thiếc hình thoi). T chảy $231,54^0$, T sôi 2275^0. Dưới $+18^0$ thì bền vững dạng thù hình khác – thiếc xám, có t.l. riêng 5,7; vì thế khi để lâu ở chỗ lạnh, thiếc biến thành chất bột xám xốp ("bệnh dịch thiếc") gồm từ các tinh thể hệ lập phương.

Ở nhiệt độ thường, thiếc hầu như không biến đổi khi bị không khí và các axit rất loãng tác dụng. Axit nitric rất đặc không tác dụng với thiếc, axit có tỷ trọng 1,4 oxy hóa nó thành axit metastanic. HNO_3 loãng hòa tan thiếc tạo thành $Sn(NO_3)_2$.

H_2SO_4 đậm đặc cho $SnSO_4$, còn chính axit bị khử một phần đến SO_2.

Thiếc dễ hòa tan khi đun sôi với axit clohydric đậm đặc để tạo thành $SnCl_2$. Sự có mặt của platin giúp cho thiếc hòa tan dễ dàng. Thiếc cũng tan trong các dung dịch kiềm (khi đun sôi), tạo thành muối của axit stannic (stannat) Me_2SnO_3.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT BHC 3419 – 52 và 3418 – 52, lượng tạp chất tối đa cho phép đối với các hạng thiếc "hạt" và "đũa" là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k*
Chì (Pb)	0,04	0,25
Đồng (Cu)	0,01	0,03
Sắt (Fe)	0,01	0,02
Antimon (Sb)	0,015	0,1
Asen (As)	0,015	0,02

Điều chế

1. Muốn điều chế kim loại có độ tinh khiết cao, người ta dùng phương pháp điện hóa học. Đầu tiên pha dung dịch $SnSO_4$. Muốn thế, chế hóa dung dịch 240*g* $CuSO_4.5H_2O$ *(t.k.h.h)* với 120*g* thiếc kim loại tán nhỏ(*). Sau khi mất màu, lọc dung dịch $SnSO_4$ và đem điện phân. Sẽ thu được kết quả rất tốt khi thành phần trong thùng điện phân như sau: 50*g* $SnSO_4$, 50*g* Na_2SO_4, 10*g* metacresol [$C_6H_4(OH)CH_3$], 10*g* hồ thợ mộc, 30 – 50*g* H_2SO_4, 1*l* nước. Mật độ dòng điện 1,5 – $2,5A/cm^2$. Thế hiệu khi khoảng cách giữa các điện cực là 5*cm* phải là 0,6 – 0,8*V*. Nhiệt độ tốt nhất 18 – 20^0. Trong thời gian điện phân, phải khuấy mạnh chất điện phân, tốt hơn cả là bằng máy khuấy. Các điện cực làm bằng những thanh thiếc.

Kim loại điều chế được chỉ chứa mấy phần trăm nghìn As và Sb; hàm lượng Sn = 99,995%.

2. Theo một phương pháp khác, người ta cũng đạt được độ tinh khiết cao như vậy bằng cách điện phân dung dịch $SnCl_2.2H_2O$ 30% *(t.k.p.t)* với các điện cực than chì có kích thước 8 × 2*cm*. Cường độ dòng điện 2*A* (tương ứng mật độ dòng điện $0,12A/cm^2$) điện thế 5*V*. Nhiệt độ chất điện phân 30^0. Khoảng cách giữa các điện cực là 8*cm*.

Thỉnh thoảng dùng đũa thủy tinh để gạt thiếc bột (xốp) đọng trên âm cực. Trong một giờ điều chế được khoảng 3*g* Sn. Sau khi 80% thiếc có trong dung dịch đã kết tủa, cẩn thận rửa kim loại với nước và cho nóng chảy trong chén sứ. Hàm lượng các kim loại trong thành phẩm là 0,005%.

3. Muốn điều chế thiếc xốp, người ta hòa tan 200*g* $SnCl_2.2H_2O$ trong 3*l* nước, đổ dung dịch vào 2*l* NaOH 30%, pha loãng thành 3*l* nước, và sau khi thêm 30*g* KCN thì nhúng những miếng kẽm lá vào chất lỏng. Thiếc xốp tách ra, rửa cẩn thận với nước.

Thu được thành phẩm dạng bột xám nhạt rất bền.

(*) Có thể điều chế bột thiếc bằng cách cho nóng chảy trong cốt sắt và sau khi để nguội đến 200^0, thì nghiền nhỏ thật nhanh bằng chày.

THIẾC (II) CLORUA

Stannum chloratum	*Stannous chloride*	*Zinn chlorur* *Stanno chlorid*

$SnCl_2$ TLPT 189,61

$SnCl_2.2H_2O$ TLPT 225,64

A. Thiếc (II) clorua khan

Tính chất

$SnCl_2$ là khối tinh thể thuộc hệ tà phương, nửa trong suốt, không màu, có t.l. riêng 3,95, nóng chảy ở 241^0, và sôi ở 603,25^0. Tan trong nước, rượu, ete, axeton, pyridin và ete axetatetyl. Khá bền ngoài không khí.

Điều chế

Muốn điều chế $SnCl_2$ khan, người ta đun nóng 200*g* $SnCl_2.2H_2O$ *(t.k.p.t)* trong chén sứ *(trong tủ hút!)*. Muối nóng chảy ở 40^0. Từ từ nâng nhiệt độ lên đến 120 – 125^0, khi đó chất lỏng trở thành đặc *(cần thường xuyên khuấy)* và biến thành khối bột nhão, sau đó thành nhiều cục nhỏ. Thỉnh thoảng cần phải nghiền những cục này. Tăng nhiệt độ lên đến 130^0 và tiếp tục khan hóa cho đến khi thu được sản phẩm hoàn toàn khô. Khi đó nghiền nhỏ muối bằng chày và sấy khô trong tủ sấy ở 130 – 135^0 đến trọng lượng không đổi (gần hai giờ). Làm nguội thành phẩm trong bình hút ẩm và chuyển vào lọ có nút nhám. Muối chứa gần 99,6% $SnCl_2$ nhưng thường có màu xám nhạt.

Thu được 165*g* $SnCl_2$ hạng *t.k.p.t* (gần 100%).

Có thể điều chế thành phẩm hoàn toàn trắng bằng cách giữ $SnCl_2.2H_2O$ khoảng mười ngày trong chân không trên H_2SO_4 ở nhiệt độ phòng.

B. Thiếc (II) clorua hydrat

Tính chất

$SnCl_2.2H_2O$ là những tinh thể hình kim(*) hay hình thoi ko màu, có t.l. riêng 2,7, tan trong nước (độ tan trong nước rất lớn) và rượu.

Nóng chảy trong nước kết tinh ở 40^0, khi đun nóng mạnh hơn thì mất nước.

Bảng 343 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $SnCl_2$*

$SnCl_4.5H_2O$ %	$SnCl_4$ %	d_4^{15}	$SnCl_4.5H_2O$ %	$SnCl_4$ %	d_4^{15}
1	1,0068	16	1,1353	37	1,3461
2	1,0146	18	1,1545	40	1,4145
4	1,0306	20	1,1743	45	1,4897
6	1,0470	22	1,1948	50	1,5729
8	1,0638	24	1,2159	55	1,6656
10	1,0810	26	1,2377	60	1,7695
12	1,0986	28	1,2603	65	1,8685
14	1,1167	30	1,2873		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 36 – 40, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 97% $SnCl_2.2H_2O$, còn thành phẩm *t.k* ít nhất 95% và phải thử As.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $SnCl_2.2H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong axit clohydric	0,005	0,01
Sunfat (SO_4)	0,003	0,01
Chất kết tủa với H_2S trong môi trường kiềm	0,02	0,1
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	0,02	0,1
Sắt (Fe)	0,003	0,01

(*) Những tinh thể hình kim $SnCl_2.2H_2O$ đôi khi có chiều dài 150*mm* và chiều dày 20 – 30*mm*

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta cho 70*g* thiếc hạt vào bát platin, thêm 180*ml* axit clohydric (*t.k*, t.l. riêng 1,14) và đun sôi để hòa tan hoàn toàn(*). Lọc dung dịch và cô nước lọc (tốt hơn là trong chân không) cho đến khi lấy mẫu chất lỏng và để nguội nó sẽ kết tinh.

Khi đó, làm lạnh dung dịch bằng nước đá, cho tinh thể chảy hết nước trên phễu và chuyển vào lọ có nút nhám. Nước cái, khi làm bay hơi và kết tinh, còn cho thêm lượng thành phẩm khá tinh khiết nữa.

Thu được 110 – 120*g* $SnCl_2.2H_2O$.

C. Dung dịch clorua $SnCl_2$
(Thuốc thử Betenđophơ)

Điều chế

1. Muốn điều chế dung dịch $SnCl_2$ dùng làm thuốc thử As, người ta trộn lẫn 50*g* $SnCl_2.2H_2O$ *(t.k.p.t)* với 100*ml* axit clohydric (*t.k.h.h*, t.l. riêng 1,124) và bão hòa bằng khí HCl, khi đó $SnCl_2$ hòa tan.

2. Trộn 25*g* $SnCl_2.2H_2O$ *(t.k.p.t)* với 150*ml* ete. Sau khi phần lớn muối hòa tan, người ta thêm axit clohydric (*t.k.h.h*, t.l. riêng 1,124) với lượng thế nào để cho dung dịch trở nên hoàn toàn trong suốt và sau đó, tách chất lỏng trong suốt khỏi kết tủa.

Để thử As, người ta thêm vài giọt dung dịch $(NH_4)_2MnO_4$ đặc, 5*ml* axit clohydric và 5*ml* thuốc thử Betenđophơ vào chất lỏng đem thử, khuấy kỹ và để yên trong vài phút ở 40^0. Sau đó thêm vài mililit alcol amylic và lắc. Nếu có As thì alcol có màu chàm. Độ nhạy của phản ứng là 1*mg* As trong 1*l* nước.

(*) Khi có mặt platin thiếc tan nhanh hơn rất nhiều, do tạo thành cặp galvanic Sn–Pt. Nếu không có bát platin, đúng kích thước yêu cầu, thì có thể hoà tan trong chén sứ có đặt một dụng cụ bạch kim nào đó (ví dụ chén).

THIẾC (IV) CLORUA

(Thiếc tetraclorua)

Stannum tetrachloratum	*Stannic chloride*	*Zinnchlorid*
	Tin tetrachloride	*Stannichlorid*

$SnCl_4$ TLPT 260,53

$SnCl_4.5H_2O$ TLPT 350,61

A. Thiếc (IV) clorua khan

Tính chất

$SnCl_4$ là chất lỏng không màu, linh động, có t.l. riêng 2,278 ở 0^0. T chảy -33^0. T sôi $+114^0$. Bốc khói mạnh ngoài không khí. Khi bị tác dụng của không khí ẩm, hay lượng nước tính trước, thì nó tạo thành những tinh thể ngậm nước $SnCl_4.5H_2O$. Hòa tan được khi có nhiều nước. Phản ứng với rượu tạo thành ete và thiếc oxyxlorua. Với ete tạo thành eterat, ví dụ $SnCl_4.2(C_2H_5)_2O$. Trộn lẫn với brom và CS_2.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT 3158 – 52, thành phẩm *t.k* phải chứa ít nhất 99% $SnCl_4$. Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $SnCl_4$ hạng *t.k* là (%):

Bảng 344 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $SnCl_4$ ở 15^0*

$SnCl_4.5H_2O$ %	$SnCl_4$ %	d_4^{15}	$SnCl_4.5H_2O$ %	$SnCl_4$ %	d_4^{15}
2	1,49	1,012	50	37,16	1,366
4	2,98	1,024	52	38,65	1,386
6	4,46	1,036	54	40,14	1,406
8	5,95	1,048	56	41,62	1,426
10	7,43	1,059	58	43,11	1,447
12	8,91	1,072	60	44,60	1,468
14	10,40	1,084	62	46,09	1,491
16	11,88	1,097	64	47,58	1,514

18	13,87	1,110	66	49,06	1,538
20	14,86	1,1236	68	50,55	1,563
22	16,35	1,137	70	52,03	1,587
24	17,83	1,151	72	53,52	1,614
26	19,32	1,165	74	55,00	1,641
28	20,80	1,180	76	56,49	1,669
30	22,28	1,195	78	57,98	1,698
32	23,78	1,210	80	59,47	1,727
34	25,24	1,2268	82	60,95	1,759
36	26,76	1,242	84	62,44	1,791
38	28,22	1,259	86	63,92	1,824
40	29,74	1,2755	88	65,10	1,859
42	31,20	1,293	90	66,89	1,893
44	32,72	1,310	92	68,37	1,932
46	34,18	1,329	94	69,86	1,969
48	35,68	1,347	96	71,35	1,988

Chất kết tủa với amoniac (Fe_2O_3 và Al_2O_3)	0,02
Sunfat (SO_4)	0,01
Chất kết tủa với H_2S (qui ra Pb)	0,005
Sắt (Fe)	0,006
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	0,08

Điều chế

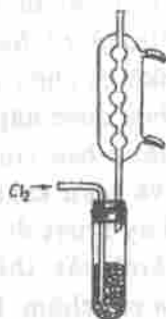
1. Nạp thiếc hạt vào đầy ¾ thể tích của một ống nghiệm lớn (đường kính 3 – 4*cm*, dài 20 – 25*cm*). Đậy ống nghiệm bằng cái nút có hai lỗ: một lỗ cắm ống dẫn khí vào, một lỗ cắm ống dẫn khí vào, một lỗ cắm ống nối của ống sinh hàn ngược (h.65).

Sau khi đổ vào ống nghiệm vài mililit $SnCl_4$, người ta cho clo khô lội qua[*] nó *(tủ hút!)* với tốc độ thế nào cho khí kịp phản ứng với thiếc.

---

[*] Có thể không thêm $SnCl_4$ đã điều chế, nhưng trong trường hợp đó, nên bắt đầu quá trình clo hoá với tốc độ nhỏ. Khi trên đáy ống nghiệm được vài mililit $SnCl_4$ thì có thể tăng tốc độ khí clo.

Phản ứng diễn ra mãnh liệt, đôi khi có ngọn lửa. Khi lớp $SnCl_4$ trên đáy ống nghiệm tăng lên nhiều, thì nâng ống dẫn khí clo lên một ít, nhưng vẫn còn nhúng trong chất lỏng. Khi phản ứng kết thúc, rót $SnCl_4$ ra giữ trong lọ đậy kín một giờ sau khi thêm vài hạt Sn để phá clo tự do, sau đó cất phân đoạn và thu phần nước cất sôi ở $112 - 114^0$ (để bảo vệ khỏi khí ẩm của không khí, người ta lắp thêm vào bộ phận thu một ống canxi clorua).

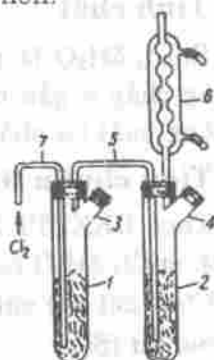


Hình 65. Dụng cụ điều chế thiếc (IV) clorua.

Nếu thiếc ban đầu có chứa Fe thì không nên cất $SnCl_4$ đến cùng để tránh chuyển sang tạp chất $FeCl_3$. Nếu cần điều chế lượng lớn $SnCl_4$ thì có thể dùng dụng cụ trình bày trên *h.66*, dụng cụ này cho phép điều chế đến 1*kg* $SnCl_4$ trong một ngày. Hai ống nghiệm 1 và 2 (dài 20 – 25*cm*, đường kính 4*cm*) có hai cổ nhánh 3 và 4 nối với nhau bằng ống 5. Nối ống nghiệm 2 với ống sinh hàn ngược 6. Nạp thiếc hạt vào đầy ¾ thể tích các ống nghiệm và cho dòng khí clo khô đi qua ống 7 đầu tiên chậm để tránh quá nóng, sau đó (khi ống 7 ngập trong $SnCl_4$), thì nhanh hơn.

Khi ống nghiệm 1 hầu như đầy $SnCl_4$ (ống nghiệm 2 trong khi đó chỉ mới đầy một nửa), thì đóng khóa ống dẫn khí vào ở chỗ nguồn clo; đặt dưới ống 7 một lọ khô và qua lỗ trên của ống sinh hàn 6 thổi không khí vào dụng cụ bằng quả bóp cao su. Bằng cách đó, $SnCl_4$ hầu như hoàn toàn chảy vào lọ. Sau khi nạp phần thiếc mới qua cổ nhánh, lại tiếp tục clo hóa. Để tinh chế, người ta cất phân đoạn thành phẩm sau khi đã thêm vào một ít thiếc lá, để lấy hết clo hòa tan. Phân đoạn ở $112 - 114^0$ là thành phẩm tinh khiết.

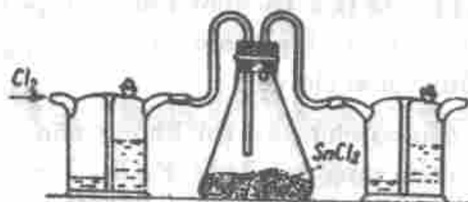
Hiệu suất 90 – 95%.



Hình.66. Dụng cụ kép điều chế thiếc (IV) clorua:
1,2.Ống nghiệm; 3,4.Cổ nhánh; 5.Ống nối; 6.Ống sinh hàn cầu; 7.Ống dẫn khí clo vào.

2. Cho vào bình hình nón 200*g* $SnCl_2$ khan và cho dòng clo đi qua *(trong tủ hút!)* bình hình nón này, sau khi đi qua bình Tisenkô có chứa H_2SO_4 đặc, với tốc độ 60 – 70 bóng trong 1*ph*. Clo thừa được hấp thụ trong bình Tisenkô chứa NaOH *(h.67)*.

Chẳng bao lâu $SnCl_2$ nóng lên đến 70 – 80^0 (do nhiệt phản ứng) và biến thành $SnCl_4$ lỏng. Có thể biết phản ứng kết thúc khi thấy nhiệt độ từ từ hạ xuống. Chuyển chất lỏng trong tủ hút sang bình cất, thêm vào một ít thiếc lá mỏng để lấy hết clo hòa tan và cất chậm, thu phần nước cất ở 112 – 114^0.



Hình.67. Dụng cụ điều chế thiếc (IV) clorua từ $SnCl_2$

Thành phẩm đổ sang lọ có nút nhám hay nút gỗ mềm (không nên dùng nút cao su!).

Thu được 250*g* $SnCl_4$ (90%).

B. Thiếc (IV) clorua tinh thể

Tính chất

$SnCl_4.5H_2O$ là những tinh thể đơn tà trắng, nửa trong suốt, nóng chảy ở gần 60^0 và chảy rữa ngoài không khí. Trong chân không, mất ba phân tử nước kết tinh. Rất dễ tan trong nước.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT 3381 – 52, thành phẩm *t.k* phải chứa ít nhất 99% $SnCl_4.5H_2O$ hạng *t.k* là (%):

Chất kết tủa với amoniac (Fe_2O_3 và Al_2O_3)	0,02
Sunfat (SO_4)	0,01
Chất kết tủa với H_2S trong môi trường kiềm	0,005
Sắt (Fe)	0,006
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng sunfat)	0,05

Điều chế

Thêm từ từ lượng nhỏ 100*g* $SnCl_4$ (xem điều chế ở trên) vào 33*ml* nước. Chất lỏng trong suốt thu được sẽ hoàn toàn kết tinh khi làm lạnh và khuấy.

Thu được 100 – 103*g* $SnCl_4.5H_2O$ (85%).

THIẾC (II) OXYT

Stannum oxydulatum	*Stannous oxide*	*Zinnoxydul* *Stannooxyd*
SnO	TLPT	134,70

Tính chất

SnO điều chế theo phương pháp thứ nhất (xem dưới đây) là chất bột đen, theo phương pháp thứ hai là những tinh thể màu lục hay tím. T.l. riêng 6,3.

SnO không tan trong nước và kiềm, tan trong axit tạo thành muối thiếc hóa trị hai. Khi đun nóng ngoài không khí, nó cháy tạo thành SnO_2.

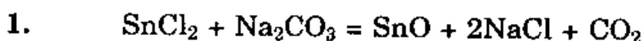
Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT BHC 2932 – 51, thành phẩm *t.k* phải chứa ít nhất 88% SnO.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong SnO hạng *t.k* là (%):

Chất không tan trong axit clohydric	0,05
Clorua (Cl)	0,01
Sunfat (SO_4)	0,01
Kim loại nặng	0,05
Muối amoni (NH_4)	0,005

Điều chế



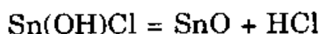
1. $SnCl_2 + Na_2CO_3 = SnO + 2NaCl + CO_2$

Cho nóng chảy hóa học 60*g* $SnCl_2.2H_2O$ và 74,1*g* $Na_2CO_3.10H_2O$ trong chén sứ. Sau khi hỗn hợp nóng chảy đã nguội, người ta rửa

với nước để loại NaCl, lọc hút và rửa với rượu, ete. SnO thu được có dạng chất bột đen.

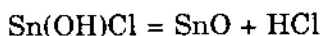
2. 

$$SnCl_2 + NH_4OH = Sn(OH)_2 + 2NH_4Cl$$



$$Sn(OH)Cl = SnO + HCl$$

Thêm NH_4OH vào dung dịch $SnCl_2$ và tinh thể kết tủa trắng tách ra bằng cách rửa gạn nhiều lần. Sau đó đun nóng nước huyền phù cho đến sôi và thêm một tinh thể nhỏ $SnCl_2.2H_2O$ vào. Kết tủa lập tức có màu hồng và khi tiếp tục đun sôi vài phút thì chuyển thành những tinh thể SnO màu lục hay tím. Thêm $SnCl_2$ để tạo thành oxyclorua Sn(OH)Cl, một chất dễ phân hủy theo phương trình:



$$Sn(OH)Cl = SnO + HCl$$

Axit clohydric tự do này tác dụng với $Sn(OH)_2$ cho lại oxyclorua v.v...

THIẾC (IV) OXYT

(Thiếc dioxyt)

Stannum oxydatum	*Stannic oxyde*	*Zinnsaure anhydrid*
Acidum Stannicum anhydricum	*Stannic acid anhydride*	*Stanni oxyd*

SnO_2 TLPT 150,70

Tính chất

SnO_2 là chất bột trắng, có t.l. riêng 6,95, không tan trong nước, axit và kiềm; khi cho nóng chảy với kiềm, tạo thành muối của axit stannic (stannat). T chảy 1127^0.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT TU – 1089 – 54, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99,8% SnO_2, còn thành phẩm *t.k* ít nhất 99,5%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm SnO_2 là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.h.h*
Chất không tan trong nước	0,05	0,10
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Pb)	0,01	0,05
Sắt (Fe)	0,003	0,006
Hao hụt trọng lượng khi nung	0,2	0,4
Sunfat (SO_4)	không đục	

Độ mịn của bột xay; thành phẩm phải hoàn toàn lọt qua rây bằng lụa có 576 *lỗ/cm*^{2}.

Điều chế

1. Nung đỏ acit stannic (xem điều chế) ở 500 – 600^0.

2. Hòa tan 50*g* $SnCl_2.2H_2O$ trong hỗn hợp 80*ml* nước và 15*ml* HCl có t.l. riêng 1,19, lọc dung dịch và thêm từng lượng nhỏ NH_4OH có t.l. riêng 0,91 cho đến khi có phản ứng kiềm yếu với quỳ (khoảng 75*ml*). Kết tủa $Sn(OH)_2$ lọc hút, rửa ba lần với nước cất (mỗi lần 50*ml*), chuyển vào chén sứ và sấy khô trong vòng 5 giờ ở 50 – 60^0, thỉnh thoảng trộn đều. Chuyển khối khô vào lò nung mufơ và nung trong 5 – 6 giờ ở 800 – 900^0.

Thu được 62 – 63*g* (93%).

THIẾC (II) SUNFAT

Stannum sulfuricum oxydulatum *Stannous sulfate* *Stanno sulfat* *Zinnoxydulsulfat*

$SnSO_4$ TLPT 241,77

Tính chất

$SnSO_4$ là những tinh thể hình kim hay hình lá không màu có ánh xà cừ. Tan trong nước, dung dịch nước để yên sẽ tách ra kết tủa muối bazơ. Ở 19^0 trong nước $SnSO_4$ tan 15,83%, còn ở 100^0 tan 15,33%.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BHC N^0 2923 – 51, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99% $SnSO_4$, còn thành phẩm *t.k* ít nhất 97%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $SnSO_4$ (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k*
Chất không tan trong axit clohydric	0,005	0,02
Chất kết tủa với H_2S (qui ra Pb)	0,02	0,05
Sắt (Fe)	0,005	0,01

Điều chế

1. Thêm 65*ml* nước và 65*ml* H_2SO_4 (t.l. riêng 1,84) vào 120*g* thiếc hạt và đun sôi hỗn hợp trong vòng vài giờ cho đến khi ngừng phản ứng. Tách riêng dung dịch ra, rồi đun nóng khối còn lại với 250*ml* nước để tách $SnSO_4$. Đem lọc cả hai phần dung dịch và cô trong chân không cho đến tạo thành khối đặc sệt. Lọc hút muối, rửa hai lần với rượu và sấy khô.

Thu được 130*g* (60%).

2. Một phương pháp tốt để điều chế $SnSO_4$ đã được trình bày ở trên.

THIẾC (IV) SUNFAT

Stannum sulfuricum oxydatum — *Stannic sulfate* — *Zinnsulfat*, *Stannisulfat*

$Sn(SO_4)_2.2H_2O$ TLPT 346,86

Tính chất

$Sn(SO_4)_2.2H_2O$ là những tinh thể sáu góc trắng nhỏ ly ti, tan trong nước đã axit hóa. Muối hút ẩm.

Điều chế

Thêm từng lượng nhỏ 440*g* H_2SO_4 50% vào 260*g* $SnCl_4$ *(trong tủ hút)*. Cô hỗn hợp đến khi có độ nhớt như sirô đặc, rải trên những tấm kính hay sứ và sấy khô trong chân không (tốt hơn cả là trong tủ sấy chân không). Nghiền nhỏ khối vừa đông đặc.

Thu được 350*g*.

THIẾC (IV) SUNFUA

Stannum bisulfuratum	*Tin bisulfide*	*Stannisulfid*
	Mosaic gold	*Zinnsulfid*
	Tin bronze	*Mussivgold*

SnS_2 TLPT 182,83

Tính chất

SnS_2 tinh thể là những vảy vàng, trong suốt và lấp lánh, hay là những hình lá sáu góc, t.l. riêng 4,51, mềm và nhờn như than chì. Khi đun nóng biến thành đỏ sẫm, đôi khi gần như đen; tuy nhiên, khi làm lạnh lại có màu vàng ban đầu. Khi đun nóng rất mạnh, SnS_2 phân hủy thành SnS và lưu huỳnh.

SnS_2 vô định hình là khối vàng không tan trong axit loãng; tan trong NH_4OH (tạo thành chất lỏng màu đỏ) và trong dung dịch Na_2CO_3. Đặc biệt dễ tan trong NaOH và amoni polysunfua [$(NH_4)_2S_x$]. Hầu như không tan trong nước ($1{,}36.10^{-6}$% ở 18^0).

Điều chế

1. SnS_2 tinh thể vàng được điều chế như sau: 12 phần thiếc tinh khiết đã loại hết chì chuyển thành hỗn hống với sáu phần thủy ngân. Trộn lẫn hỗn hống trong chén với bảy phần lưu huỳnh hoa và sáu phần NH_4Cl, sau đó đun nóng trong nhiều giờ khối thu được trong tủ hút mạnh, lúc đầu chưa đưa ngay đến nhiệt độ nóng đỏ, nhưng sau đó, khi hơi ngừng thoát ra mới tăng dần nhiệt độ đến nhiệt độ nóng đỏ sẫm. Ban đầu NH_4Cl bay ra, sau đó, HgS và một ít $SnCl_2$ thăng hoa, còn SnS_2 thì ở lại trong bình cổ cong. Lớp bên trên của thành phẩm điều chế như vậy gồm những hình lá màu vàng trong suốt và mềm.

Thu được tám phần SnS_2.

2. Muốn điều chế SnS_2 vô định hình, người ta cho H_2S đi qua dung dịch $SnCl_4$ đã được axit hóa nhẹ. Rửa kết tủa với nước, sau đó với rượu nhẹ và ete, rồi nhanh chóng sấy khô trong chân không. Nếu phơi khô lâu ngoài không khí thì thành phẩm tách H_2S.

THIONYL CLORUA

Thyonylchloride | *Thionylchlorid*
Schwefeligsaurechlorid

$SOCl_2$ TLPT 118,97

Tính chất

$SOCl_2$ là một chất lỏng không màu, khúc xạ mạnh ánh sáng, t.l. riêng 1,675 ở 0^0, có mùi giống SO_2. T chảy -105^0, T sôi $78{,}8^0$. Bị nước phân hủy thành SO_2 và HCl (bị kiềm phân hủy còn nhanh hơn). Tan trong các axit mạnh, trong các kiềm và rượu.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT BHC 3591 – 52, thành phẩm *tinh khiết* phải là một chất lỏng trong suốt không màu hoặc màu hơi vàng.

d?trang 782 = 1,630 – 1,650, T sôi 75 – 79^0 ở 760*mm Hg*.

Điều chế [*]



$$PCl_5 + SO_2 = SOCl_2 + POCl_3$$

Cho 50*g* PCl_5 vào một bình cầu có ống dẫn khí và ống sinh hàn ngược rồi cho SO_2 đi qua, khi đó PCl_5 sẽ dần dần biến thành chất lỏng và quá trình đó tỏa nhiệt; để kết thúc phản ứng cần phải đun nóng bình và lắc đều.

Mặc dầu thionyl clorua và photphoryl clorua được tạo thành có nhiệt độ sôi rất khác nhau (79^0 đối với $SOCl_2$, $107{,}5^0$ đối với $POCl_3$), nhưng việc tách các chất đó ra bằng cách chưng cất phân đoạn là một vấn đề khá tỉ mỉ. Thuận tiện hơn cả, người ta làm như sau:

Chưng cất sản phẩm của phản ứng ở trong một bình cầu có lắp một cột cất để tách ra những phân đoạn: gần 80^0, 80 – 85^0,

---

[*] Cần xem cả phương pháp Care và Libecman. Nội dung của phương pháp này là chuyển S_2Cl_2 thành p–butysunfit [$(C_4H_7O)_2SO$], sau đó thành thionylanilin C_6H_5NSO rồi cuối cùng thành $SOCl_2$; hiệu suất 93–94% so với lý thuyết.

$85 - 90^0$, $90 - 95^0$, $95 - 100^0$, $100 - 105^0$. Phân đoạn đầu tiên và phân đoạn cuối cùng thu được ít hơn cả. Cất lại từng phân đoạn một, trừ phân đoạn đầu tiên và phân đoạn cuối cùng, rồi thu những phân đoạn đó lại.

Sau 20 – 25 lần cất lại, các phân đoạn ở giữa hầu như không còn nữa, tất cả sản phẩm đều nằm ở các phân đoạn gồm 80^0 và $100 - 105^0$.

Cuối cùng, cất phân đoạn đầu tiên trên một cột cất cao có chứa đầy các vụn ống thủy tinh, thu phân đoạn cất ở $77 - 80^0$. Thành phẩm rất tinh khiết.

Để dễ dàng tách $SOCl_2$, cần phải chế biến ít ra là 1*kg* PCl_5.

THORI DIOXYT

Thorium oxydatum	*Thorium oxide*	*Thoriumoxyd*
	Thoria	*Thoriumdioxyd*
		Thorerde

ThO_2 TLPT 264,05

Tính chất

ThO_2 vô định hình là chất bột trắng, ThO_2 tinh thể là những tinh thể nâu thuộc hệ lập phương. T.l. riêng 9,87. ThO_2 tinh thể đã được nung nóng chỉ tan chậm trong H_2SO_4 đặc. Khi nung ở nhiệt độ cao, ThO_2 vẫn không bị nóng chảy, thậm chí cả khi dùng các muối cacbonat hoặc kiềm để làm chất chảy (T chảy 3050^0) cũng vậy. Than và kali đều không thể khử được nó đến kim loại.

Điều chế



$$Th(NO_3)_4 = ThO_2 + 4NO_2 + O_2$$

Người ta nung $Th(NO_3)_4$ loại không chứa SO_4^{2-} trong chén sứ ở $700 - 800^0$ trong khoảng 2,5 giờ. Nghiền nhỏ và sàng sản phẩm. Hiệu suất 100%.

Thử (đối với thành phẩm hạng t.k.p.t)

1. *Chất dễ bay hơi.* Lượng hao hụt thì nung 1*g* thành phẩm khoảng 5*ph* trong chén platin không được vượt quá 0,01*g*.

2. *Xeri và prazeodim* (Ce^{3+} và Pr^{3+}). Khi cho bay hơi hỗn hợp chứa 0,5*g* thành phẩm với 1*ml* HNO_3 (t.l. riêng 1,3) rồi nung thì chất bã phải có màu vàng nhạt hoặc hơi hồng.

3. *Cacbonat* (CO_3^{2-}). Khi cho axit clohydric (t.l. riêng 1,12) tác dụng lên thành phẩm, nếu chỉ có rất ít khí thoát ra thì được.

4. *Asen* (As). 2*g* thành phẩm nghiền với 10*ml* thuốc thử Betenđophơ phải không được có màu sẫm trong khoảng 1 giờ.

5. Cho nóng chảy 0,5*g* thành phẩm với 5*g* $NaHSO_4$ rồi hòa tan chất chảy trong 50*ml* nước ướp đá.

a) *Sắt và các kim loại nặng.* Khi thêm KCNS vào dung dịch vừa thu được thì chỉ được xuất hiện màu hơi hồng hồng, còn khi thêm nước H_2S thì màu không được sẫm lại.

b) *Titan (Ti).* Cho vài giọt H_2O_3 3% vào 10*ml* dung dịch không được xuất hiện màu vàng hoặc đỏ.

THORI NITRAT

Thorium nitricum *Thorium nitrate* *Thorium nitrat*

$Th(NO_3)_4.4H_2O$ TLPT 552,15

Tính chất

$Th(NO_3)_4.4H_2O$ là những tinh thể không màu, dễ chảy rữa ngoài không khí. Tan nhiều trong nước (57% ở 20^0) và trong rượu. Ở 500^0 muối hoàn toàn chuyển thành ThO_2.

Bảng 335 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $Th(NO_3)_4$*

$Th(NO_3)_4$ %	d_4^{15}	$Th(NO_3)_4$ %	d_4^{15}
1	1,0079	10	1,0957
2	1,0169	12	1,1176
4	1,0354	14	1,1404
6	1,0546	16	1,1640
8	1,0747	18	1,1885

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT 266 – 51, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 48,0% ThO_2, thành phẩm hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất 46,5%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Th(NO_3)_4.4H_2O$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k*
sunfat (SO_4)	0,001	0,005
Clorua (Cl)	0,001	0,002
Sắt (Fe)	0,0005	0,005
Nhôm, canxi, magiê và các kim loại kiềm (Al, Ca, Mg)	0,05	0,1
Axit photphoric (P_2O_5)	0,004	0,01

Ngoài ra, phải tiến hành kiểm tra thành phẩm như sau:

1. *Độ tan.* Cân 25*g* thành phẩm với độ chính xác 0,01*g*, vừa lắc vừa hòa tan lượng cân trong 25*ml* nước cất khoảng 10*ph*. Theo các điều kiện kỹ thuật, đối với thành phẩm hạng *t.k.p.t* dung dịch phải trong suốt, còn đối với thành phẩm hạng *tinh khiết* dung dịch chỉ hơi vẩn đục.

2. *Xeri* (Ce). Cân 2*g* thành phẩm với độ chính xác 0,01*g*; hòa tan trong 10*ml* nước rồi cho kali cacbonat *(t.k.h.h)* vào đến khi hòa tan hết kết tủa tạo thành lúc đầu. Thêm vài giọt dung dịch H_2O_2 3% vào dung dịch vừa thu được. Khi đó chất lỏng phải có màu vàng rõ rệt.

Điều chế

Dùng amoniac kết tủa dung dịch chứa 100*g* thori sunfat thị trường. Đun sôi chất lỏng vài ba phút trực tiếp trên ngọn lửa, lọc hút kết tủa, rồi rửa với nước cho đến khi nước lọc không còn ion SO_4^{2-}. Hòa tan kết tủa trong HNO_3 đặc rồi cho bay hơi đến khô trên nồi cách thủy.

Sản phẩm thu được ứng với công thức tetrahydrat $Th(NO_3)_4.4H_2O$.

THORI SUNFAT

Thorium sulfuricum *Thorium sulfate* *Thorium sulfat*

$Th(SO_4)_2.9H_2O$ TLPT 586,33

Tính chất

$Th(SO_4)_2.9H_2O$ tạo thành những tinh thể lăng trụ đơn tà, không màu, t.l. riêng 4,23. Tan một ít trong nước (1,38% ở 13^0, 1,85% ở 25^0). Đun nóng lên 400^0 thì mất nước, khi nung nóng đỏ thì chuyển thành muối bazơ.

Điều chế

Dấp nước vào ThO_2 đã nghiền nhỏ và làm bay hơi vài lần trong cốc platin có chứa H_2SO_4 đặc, nhưng không được nung nóng, nghiền nhỏ muối có lẫn một ít hydro sunfat vừa mới thu được, rồi vừa trộn bằng đũa khuấy vừa cho thêm một lượng nước đã ướp đá, có trọng lượng lớn hơn 100 lần vào. Nếu khi đó còn lại chất bã không tan, thì lại chế hóa nó với H_2SO_4.

Lọc dung dịch làm bay hơi ở 30 – 35^0 (tốt nhất là trong chân không) đến khi kết tinh, khi đó những tinh thể $Th(SO_4)_2.9H_2O$ sẽ rơi xuống.

THUỐC THỬ NETLE



$K_2HgI_4.xKOH$

Tính chất

Thuốc thử Netle là dung dịch kiềm của K_2HgI_4. Là chất lỏng vàng nhạt, tạo thành kết tủa nâu đỏ với NH_4^+. Độ nhạy của phản ứng là 0,1*mg* NH_3 trong 1*l* nước.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT TU – 621 – 52, thành phẩm *t.k.p.t* phải trong suốt, có màu vàng nhạt và phải thử độ nhạy đối với amoniac.

Cho 100*ml* nước cất vào ống đo có nút nhám, dung tích 100*ml* và thêm 2*ml* thuốc thử. Cho vào ống đo khác như thế 100*ml* nước, 0,005*mg* N điều chế (dung dịch chứa N theo TCQG 4212 – 48 (1) và thêm 2*ml* thuốc thử).

Dung dịch trong ống đo thứ hai phải có màu đậm hơn dung dịch thuốc thử trong ống đo thứ nhất.

Điều chế

1. Lắc hỗn hợp 35*kg* KI và 13*g* $HgCl_2$ *(độc!)* với 800*ml* nước đã đuổi hết NH_3[(*)] và đun nóng đến khi chất lỏng trong suốt hoàn toàn. Sau đó thêm từng giọt dung dịch $HgCl_2$ bão hòa cho đến khi bắt đầu tạo thành kết tủa bền, sau đó thêm dung dịch 160*g* KOH (hay 120*g* NaOH) trong 1*l* nước và vài giọt $HgCl_2$ nữa. Để lắng chất lỏng, nếu có kết tủa thì lọc, rồi bảo quản trong lọ có nút nhám.

2. Hòa tan 6*g* $HgCl_2$ trong chén sứ với 50*ml* nước nóng (80^0) đã đuổi hết NH_3, thêm dung dịch 7,4*g* KI trong 50*ml* nước, để nguội và cho đứng yên. Sau khi đổ chất lỏng đi, người ta rử gạn kết tủa HgI_2 ba lần với nước lạnh (mỗi lần 20*ml*) để loại hết KCl tạo thành. Thêm vào kết tủa đã rửa 5*g* KI và ít nước để hòa tan, thêm dung dịch đậm đặc chứa 20*g* NaOH và dung dịch thu được, và khi để nguội, pha loãng với nước thành 100*ml*. Để yên, dùng xi-phông hút lấy chất lỏng trong suốt vào lọ màu sẫm, có nút nhám và bảo quản trong chỗ tối.

THỦY NGÂN

Hydrargyrum *Mercury* *Quecksilber*

Hg TLNT 200,61

A. Thủy ngân thông thường

Tính chất

Là kim loại lỏng trắng, pha ánh xanh nhạt, có t.l. riêng 13,551 ở 20^0. Theo những tài liệu khác d_4 = 13,59539 ± 0,00001. T chảy -38,89^0, T sôi 356,66 ± 0,02^0. Khi hóa rắn trở thành dễ rèn như chì, và là những tinh thể (tám mặt, phát triển thành

---

(*) Điều chế bằng cách cất nước thường với lượng nhỏ Na_2CO_3. Bỏ đi ¼ phần nước cất đầu tiên và cuối cùng. Thêm vào nước cái vài giọt H_2SO_4 loãng và cất lại lần thứ hai.

hình kim). Ở nhiệt độ phòng, không bị oxy hóa ngoài không khí, chỉ bị oxy hóa khi đun nóng lâu ở gần nhiệt độ sôi. Thủy ngân hoàn toàn tinh khiết đổ ra sẽ tạo thành những giọt tròn lấp lánh, linh động; thủy ngân không tinh khiết bị phủ bởi lớp váng và để lại những vạch trắng dài.

Hơi thủy ngân rất độc. Cần phải bảo quản thủy ngân trong những lọ kín hay dưới lớp nước và phải làm trong tủ hút.

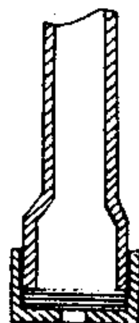
Điều chế

Trong các phương pháp điều chế thủy ngân ở phòng thí nghiệm, thì chỉ có thể nói đến việc chưng cất trong bình cổ cong chịu nhiệt hỗn hợp thần sa (HgS) với bột sắt. Trong thực tế phòng thí nghiệm, thì thường hay gặp trường hợp phải tinh chế thủy ngân có lẫn các tạp chất.

Tinh chế

1. Có thể tinh chế tốt thủy ngân bằng cách lọc qua lớp da hươu. Dụng cụ gồm một ống sắt hẹp, hình trụ, đầu cuối ống phình ra có đặt một vài miếng da hươu tròn. Chúng được nén chặt nhờ nắp vặn có lỗ ở giữa *(h.68)*.

Khi rót thủy ngân vào trong ống, do sức nặng, nó làm căng lớp da hươu và chảy thành từng giọt nhỏ.



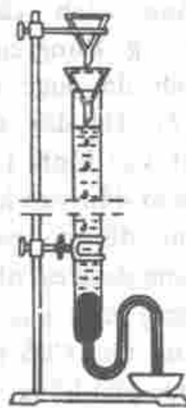
Hình 68. Dụng cụ lọc thủy ngân qua da hươu.

2. Có thể dùng phương pháp tinh chế sau đây vừa nhanh vừa đơn giản và thuận lợi để chế luyện lượng thủy ngân đáng kể.

Người ta đặt hai cái phễu để nối đuôi nhau trên cái giá, kích thước của chúng phụ thuộc vào lượng thủy ngân cần tinh chế *(h.69)*. Đặt giấy lọc vào hai phễu, trong đó cái lọc trên chảy bình thường, còn cái lọc dưới chảy thành từng tia rất nhỏ. Mục đích cái lọc trên là để giữ lại những tạp chất cơ học lớn có thể làm bịt lỗ dưới. Dưới phễu dưới người ta đặt một ống thủy tinh cao

(gần một mét), rộng, có ống mao dẫn uốn cong ở phía cuối và ống được nạp đầy HNO_3 0,5%.

Đổ thủy ngân cần tinh chế vào phễu trên. Thủy ngân đi qua hai cái lọc và thoát ra ở phễu dưới thành những giọt nhỏ ly ti. Những giọt này khi đi xuyên qua cột HNO_3 cao sẽ được làm sạch khỏi các tạp chất. Thủy ngân tinh khiết tập trung ở phía dưới. Sau khi quá trình chế hóa kết thúc, người ta chuyển thủy ngân vào chén sứ và rửa gạn với nước để loại hết HNO_3. Những giọt nước còn lại trên bề mặt thủy ngân thì làm khô bằng giấy lọc tốt. Sau đó lọc thủy ngân lần nữa qua cái lọc khô có lỗ châm kim.



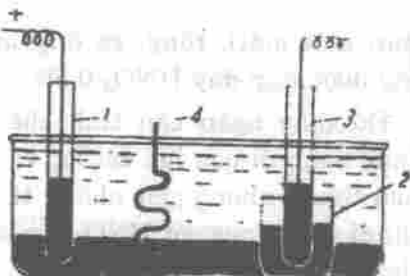
Hình 69. Dụng cụ tinh chế thủy ngân.

3. Phương pháp tinh chế thủy ngân tốt nhất và thích hợp với các cặn bã bẩn nhất là phương pháp điện phân với điện cực thủy ngân.

Cho 3 – 4*kg* thủy ngân cần tinh chế vào chậu kết tinh thành dày, có đường kính 20 – 25*cm (h.70)*. Nối thủy ngân cần tinh chế với cực dương của acqui hay nguồn điện một chiều khác bằng ống thủy tinh 1 với dây platin đã hàn liền. Chất điện phân là HNO_3 5% *t.k hay k.thuật*. Âm cực là thủy ngân chứa trong cốc thủy tinh nhỏ 2, nhờ dây platin hàn tiếp với ống 3 mà thủy ngân được nối với cực âm của nguồn điện. Sau khi mở máy khuấy 4 đóng mạch dòng điện rồi tiến hành điện phân với điện thế 5 – 6*V* và cường độ dòng điện 5 – 8*A*. Khi đó các tạp chất kim loại chuyển từ thủy ngân vào dung dịch và một phần tách ra trên âm cực.

Sau 5 – 10*ph* điện phân tạp chất từ thủy ngân chuyển vào dung dịch làm cho chất điện phân có màu sẫm, gần như đen. Khi đó, vừa tiếp tục điện phân rồi đổ HNO_3 5% mới vào và lại tiếp tục điện phân. Phải thay chất điện phân từ ba đến tám lần (tùy thuộc vào mức độ bẩn của thủy ngân) cho đến khi nó không còn màu và trong suốt. Khi đó đổ HNO_3 đi, cẩn thận rửa thủy ngân với nước và làm khô bằng giấy lọc.

4. Vấn đề tinh chế triệt để thủy ngân chỉ có thể đạt được bằng cách cất trong chân không. Dụng cụ dùng cho mục đích đó được trình bày trên *h.71*. Đổ đầy thủy ngân đem cất vào bình 1 và sau này sẽ thêm dần vào khi cất. Mở máy bơm để tạo nên chân không trong dụng cụ, nhờ đó thủy ngân trong bình 1 sẽ dâng lên cao khoảng 760*mm Hg* đến chỗ phình hình trụ. Chỗ này bên ngoài có quấn cuộn dây bếp điện 3 và được phủ bằng amiăng cách nhiệt. Đóng bộ phận đốt nóng bằng điện (đến 250^0). Khi đó thủy ngân ở chỗ phình ra sôi lên. Hơi thủy ngân sẽ ngưng tụ trong ống sinh hàn 4 và chảy xuống ống 5 rồi vào bình thu 6.

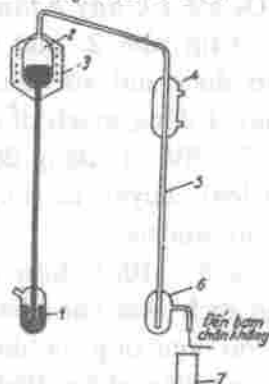


Hình 70. Sơ đồ bình điện phân để tinh chế thủy ngân.

Khi trong bình thu 6 có được lượng thủy ngân cần thiết thì dùng máy bơm và từ từ (để không bị giật mạnh) cho không khí vào bình thu 6, khi đó thủy ngân trong ống 5 dâng lên khoảng 760*mm Hg*. Sau đó, tiếp tục cất mà không cần mở bơm nữa. Thủy ngân tích tụ trong bình thu 6 dần dần chảy vào cốc 7.

Máy có thể làm việc trong thời gian dài mà hầu như không cần phải trông, chỉ cần thường xuyên rót thêm thủy ngân vào bình 1.

Nếu thủy ngân quá bẩn thì nên tinh chế sơ bộ (tốt hơn cả là bằng điện phân). Nếu không, thủy ngân đã cất có thể chứa tạp chất của các kim loại dễ bay hơi (Zn, Cd).



Hình.71. Sơ đồ dụng cụ cất thủy ngân :

1. Bình chứa thủy ngân; 2. Chỗ phình ra trên ống; 3. Cuộn dây bếp điện; 4. Ống sinh hàn; 5. Ống; 6.Bình thu; 7. Cốc nhỏ.

Thử

1. Khi đun nóng 200*g* thành phẩm trong chén sứ, trọng lượng bã

còn lại phải rất ít, không đáng kể *(trong tủ hút! Hơi thủy ngân rất độc!)*.

2. Đun sôi trong ống nghiệm 5*g* thủy ngân với 5*ml* nước và 4,5*g* $Na_2S_2O_3.5H_2O$ trong vòng 1*ph*. Khi đó thủy ngân phải không mất vẻ lấp lánh của mình và nhiều nhất là chỉ có thể có màu vàng nhạt.

3. 5*g* thành phẩm hòa tan trong 20*ml* HNO_3 (t.l. riêng 1,4) phải cho dung dịch trong suốt.

4. Khi lắc thủy ngân trong không khí đã làm sạch bụi, thì bề mặt của nó vẫn phải lấp lánh như cũ.

5. Có thể tiến hành xác định lượng tạp chất trong thủy ngân như sau:

Cho 100 – 200*g* thủy ngân vào lọ dung tích 250*ml*, thêm 100*ml* nước và 25*ml* axit sunfuric 10%, sau đó, vừa lắc mạnh vừa chuẩn độ bằng dung dịch kali permanganat 0,1 – 0,02*N* cho đến khi thủy ngân đột ngột biến thành nhũ tương $KMnO_4$ tiêu thụ càng ít thì thủy ngân càng tinh khiết.

Phương pháp dựa trên chỗ: sức căng bề mặt lớn của thủy ngân tinh khiết sẽ giảm mạnh khi có mặt tạp chất.

B. Thủy ngân thể keo

Điều chế

Hòa tan 30*ml* hỗn hợp protein Paan trong 24*ml* CH_3COOH loại kết tinh được và đun nóng vài phút trên nồi cách thủy. Nếu hỗn hợp protein vừa mới điều chế, thì tiếp tục đun nóng đến khi mất mùi H_2S. Sau đó, vừa thường xuyên lắc cẩn thận vừa rót thêm từng giọt dung dịch 0,375*g* $HgCl_2$. Keo thu được sẽ đông tụ nhờ Na_2CO_3: rửa kết tủa ít nhất bốn lần với nước, hòa tan trong dung dịch NaOH rất loãng và cô đến khô trên nồi cách thủy. Còn lại chất bột đen lấp lánh, dung dịch của nó có thể bảo quản không thời hạn trong lọ kín.

Ở 17^0, t.l. riêng của dung dịch 1% là 1,0100. Những tiểu phân keo tích điện âm.

C. Chế biến các cặn bã thủy ngân

Muốn chế biến một cách đơn giản các cặn bã thủy ngân trong phòng thí nghiệm thành muối thủy ngân, có thể dùng phương pháp như sau:

Cho bay hơi cặn bã thủy ngân và đun nóng với HNO_3 cho tan hoàn toàn. Dung dịch cho bay hơi đến khô, hòa tan với nước và lọc, sau đó thêm cường thủy và lại cho bay hơi đến khô.

Hòa tan bã trong nước nóng, rồi lọc và sau khi axit hóa bằng axit clohydric thì bão hòa bằng dihydrosunfua. Các cặn bã sunfua thu được đem chế luyện với amoni polysunfua $(NH_4)_2S_x$ khi đun nóng và lại lọc. Rửa các sunfua kim loại nhóm IV còn lại và đun nóng với axit clohydric loãng cho đến khi H_2S ngừng thoát ra.

Gạn hỗn hợp, rửa kết tủa HgS cho đến hết phản ứng axit và hòa tan trong cường thủy. Cô dung dịch đến khô, hòa tan với nước, lọc và thêm vào nước lọc dung dịch KOH. Rửa kỹ kết tủa vàng tách ra với nước và chế luyện thành muối thủy ngân theo cách thông thường.

THỦY NGÂN (II) AXETAT

Hydrargyrum aceticum oxydatum *Mercuric acetate* *Mercuri acetat*


$Hg(CH_3COO)_2$ TLPT 318,70

Tính chất

$Hg(CH_3COO)_2$ là những tinh thể màu trắng, t.l. riêng 3,286, tan trong nước (25% ở 10^0) và trong rượu.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT 306 – 51, thành phẩm *tinh khiết* phải chứa ít nhất là 97% $Hg(CH_3COO)_2$ và không được quá 0,0002% Fe. Bã còn lại sau khi nung không được nhiều hơn 0,02%.

Điều chế

Đun nóng và thêm dần dần 110*g* HgO màu vàng vào 300*ml* CH_3COOH 30% *(t.k.p.t hoặc t.k)*. Khi đó một ít tinh thể

$Hg_2(CH_3COO)_2$ màu trắng, tạo thành do Hg^{2+} bị khử, sẽ nổi lên trên. Lọc dung dịch, cô cho đến khi tạo thành váng (tránh ánh sáng) rồi để nguội. Lọc lấy các tinh thể và bảo quản chúng trong lọ thủy tinh màu sẫm. Cho bay hơi nước cái đến t.l. riêng 1,45 rồi kết tinh. Thu được 100*g* (61 – 62%).

THỦY NGÂN (I) BROMUA

Hydrargyrum bromatum	*Mercurous bromide*	*Mercuro bromid*
		Quecksilber berbromur

HgBr TLPT 280,53

Tính chất

HgBr là những tinh thể trắng, nhỏ, thuộc hệ tứ phương, t.l. riêng 7,3, nhạy với ánh sáng (nhưng kém hơn HgI). Thăng hoa ở 345^0. Hầu như không tan trong nước ($3,9.10^{-6}$% ở 25^0, *TT* = $1,3.10^{-21}$).

Điều chế

Thành phẩm nhạy với ánh sáng nên tất cả mọi động tác để điều chế nó đều phải tiến hành trong chỗ tối.

Thêm dung dịch 75*g* KBr trong 150*ml* nước vào dung dịch 125*g* $HgNO_3.H_2O$ *(t.k.p.t)* trong hỗn hợp của 1100*ml* nước và 15*ml* HNO_3 (*t.k.h.h.*, t.l. riêng 1,4). Sang ngày sau, rửa gạn kết tủa trắng, nặng vừa tách ra, lọc hút và sấy khô ở 80^0.

Thu được 105 – 110*g* (80%).

Thử

Phải thử thành phẩm như sau:

1. *Độ tan.* 0,5g thành phẩm sau khi thêm vài giọt brom phải hoàn toàn hòa tan trong 5*ml* rượu.

2. *Phản ứng của $HgBr_2$.* Lắc 1*g* thành phẩm với 10*ml* nước cất và lọc. Thêm HNO_3 và $AgNO_3$ vào một nửa phần nước lọc: không được đục (AgBr). Thêm nước dihydrosunfua vào nửa thứ hai: màu không được sẫm lại.

3. *Phản ứng của môi trường nước.* Lắc 1g thành phẩm với 10*ml* nước và lọc. Nước lọc phải có phản ứng trung hòa với phenolphtalein và quỳ.

4. *Bã không bay hơi.* Khi nung 0,5*g* thành phẩm *(trong tủ hút!)* trọng lượng bã còn lại phải rất ít, không đáng kể.

THỦY NGÂN (II) BROMUA

Hydrargyrum bibromatum	*Mercuric bromide*	*Mercuric bromide* *Quecksilber bromid*
$HgBr_2$	TLPT	360,44

Tính chất

$HgBr_2$ dưới dạng thăng hoa là những tinh thể hình kim, trắng, đẹp, thuộc hệ hình thoi, t.l. riêng 5,73; trong dung dịch nước kết tinh thành những tinh thể hình lá. Ít tan trong nước lạnh, tan nhiều hơn trong rượu (23,1% ở 25^0) và ete. T chảy khoảng 236^0, T sôi 325^0.

Thành phẩm bị lẫn dấu vết HgBr hay các chất hữu cơ sẽ bị sẫm lại ngoài ánh sáng, do đó cần bảo quản nó trong lọ màu sẫm đậy kín.

Bảng 346 – *Độ tan $HgBr_2$ trong nước*

t^0C	$HgBr_2$ %
25,0	0,614
33,5	0,685
55,5	1,46
78,0	2,52
96,5	4,34

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 5508 – 50, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99,5% $HgBr_2$, còn thành phẩm *t.k.h.h* ít nhất 99%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $HgBr_2$ là (%):

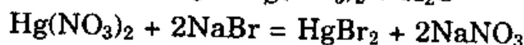
Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong dung dịch KBr	0,02	0,04
Bã sau khi nung	0,02	0,04
Sắt (Fe)	0,0005	0,001
Asen (As)	0,0001	0,0002

Điều chế

1.



$$HgO + 2HNO_3 = Hg(NO_3)_2 + H_2O$$



$$Hg(NO_3)_2 + 2NaBr = HgBr_2 + 2NaNO_3$$

Thêm từ từ 120*g* HgO màu vàng vào dung dịch 50*ml* HNO_3 (t.l. riêng 1,4) trong 400*ml* nước. Để yên, lọc và kiểm tra xem dung dịch có Hg^+ hay không (nếu mẫu dung dịch thử khi thêm axit clohydric bị đục thì thêm vài giọt brom). Thêm vào dung dịch thu được một dung dịch 125 – 130*g* $NaBr.2H_2O$ trong 180 – 200*ml* nước cho đến khi $HgBr_2$ kết tủa hoàn toàn (mẫu dung dịch thử không tạo thành kết tủa với NaBr hay $Hg(NO_3)_2$). Để lắng hỗn hợp, lọc hút kết tủa, rửa từ hai đến ba lần với nước (mỗi lần 200*ml*) để loại hết NO_3^- (thử với diphenylamin) và sấy khô trên giấy da cừu ở 60 – 70^0. Thu được 140*g* (70%).

2. Thêm 50*ml* nước và 100*g* thủy ngân kim loại và đổ từ từ từng giọt brom *(trong tủ hút!)* cho đến khi giọt thủy ngân cuối cùng biến mất. Lọc hút tinh thể vừa tách ra trong tủ hút, ở trong phòng tối, hòa tan trong 500*ml* rượu đun sôi *(dễ cháy!)*, lọc và để nguội. Lọc hút tinh thể và sấy khô trong tối ở 80 – 90^0.

Thu được 155 – 157*g* (85 – 87%).

THỦY NGÂN (I) CLORUA

(Calomen)

Hydrargyrum chloratum	*Mercurous chloride* *Calomel*	*Mercuro chlorid* *Quecksilber chlorur* *Kalomel*

Hg_2Cl_2 TLPT 472,13

HgCl TLPT 236,07

Tính chất

Hg_2Cl_2 là những tinh thể thuộc hệ tứ phương, có t.l. riêng 7,15. Thực tế không tan trong nước ($TT = 2.10^{-18}$ ở 25^0), trong rượu, trong ete và trong các axit loãng. Tan trong HNO_3 và H_2SO_4 nóng, đặc, tạo thành các muối của Hg^{2+}. Ngoài ra, khi đun sôi tan trong axit clohydric, trong dung dịch NH_4Cl và các dung dịch kiềm giải phóng ra thủy ngân và tạo thành $HgCl_2$. Tan trong benzen và trong pyridin. Khi đun nóng từ từ, nó thăng hoa ở $383,2^0$ mà không phân hủy được(*). T chảy 543^0. Bị sẫm lại dưới tác dụng lâu của ánh sáng, vì có thủy ngân kim loại thoát ra.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 3203 – 46, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99,5% Hg_2Cl_2, thành phẩm *t.k* phải chứa ít nhất 99%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm Hg_2Cl_2 là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k*
Bã sau khi nung	0,02	0,06
Sắt (Fe)	0,0005	0,0005
Muối thủy ngân hóa trị hai (Hg^{2+})	0,0005	0,001

A. Thủy ngân (I) clorua tinh thể

Điều chế

Để điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* thì vừa khuấy vừa rót dung dịch 50*g* $HgNO_3.H_2O$ trong 445*ml* nước đã có thêm 8*ml* HNO_3, vào dung dịch 15*g* NaCl *(t.k.p.t)* trong 75 – 80*ml* nước. Để tránh tạo thành muối bazơ cần phải tuân theo thứ tự trên, tức là rót $HgNO_3$ vào NaCl, chứ không được ngược lại.

Để tinh thể Hg_2Cl_2 lắng xuống ở trong chỗ tối, rồi gạn; trộn lẫn kết tủa với nước lạnh, để lắng rồi lại gạn. Cứ làm như thế

(*) Tỷ trọng hơi của thuỷ ngân (I) clorua ở 375 – 425^0 ứng với công thức HgCl. TLPT xác định được trong các dung dịch ứng với công thức Hg_2Cl_2.

cho đến khi nào nước rửa chỉ còn hơi vẩn đục khi cho tác dụng với $AgNO_3$. Lọc kết tủa đã rửa đó, rồi đem sấy khô.

B. Thủy ngân (I) clorua ở dạng keo

Để điều chế Hg_2Cl_2 rắn ở dạng keo, thì có thể cho dung dịch KCl tác dụng với các muối tan của thủy ngân hóa trị một khi có mặt chẳng hạn lòng trắng trứng. Sau khi làm bay hơi dung dịch đó, trong chân không, thì còn lại Hg_2Cl_2 rắn ở dạng keo (lẫn với lòng trắng trứng).

Hg_2Cl_2 ở dạng keo là một chất bột màu hơi xám, tan trong nước (1 : 50) tạo thành một dung dịch dạng sữa. Nó không tan trong rượu và ete, trong benzen và trong clorofom. Khi thêm HCl vào dung dịch nước của Hg_2Cl_2 thì có kết tủa rơi xuống, kết tủa này lại tan đi khi thêm kiềm vào.

THỦY NGÂN (II) CLORUA

Hydrargyrum	*Mercuric chloride*	*Mercuri chlorid*
bichloratum	*Bichloride of mercury*	*Quecksilber chlorid*
corrosivum	*Corrosive sublimate*	*Sublimat*
$HgCl_2$	TLPT	271,52

Tính chất

$HgCl_2$ là những tinh thể hình kim không màu (lăng trụ hình thoi), t.l. riêng 5,42. T chảy 275^0, T sôi 301^0. Dễ tan trong nước nóng, trong rượu (25%) và trong ete (7 – 8%), tan rất ít trong nước lạnh. Ít phân ly trong dung dịch nước, do đó tích số tan của nó có trị số rất nhỏ ($TT = 2{,}6.10^{-15}$ ở 25^0C). *Rất độc!* Liều lượng 0,2 – 0,4g có thể làm chết người.

Dễ bay hơi theo hơi nước. Các dung dịch nước bị phân hủy dần khi có không khí và ánh sáng, tạo thành Hg_2Cl_2, HCl và O_2.

Bảng 347 – *Độ tan $HgCl_2$ trong nước*

t^0C	$HgCl_2$ %	t^0C	$HgCl_2$ %	t^0C	$HgCl_2$ %
0	4,1	30	7,8	70	14,7
10	5,3	40	8,8	80	19,5
20	5,2	50	10,2	90	27,1
25	6,8	60	12,2	100	35,1

Bảng 348 – *Tỷ trọng các dung dịch nước* $HgCl_2$

$HgCl_2$ %	d_4^{20}	$HgCl_2$ %	d_4^{20}
1	1,0072	4	1,0323
2	1,0148	5	1,0411
3	1,0236	6	1,0500

Bảng 349 – *Tỷ trọng các dung dịch rượu* $HgCl_2$

$HgCl_2$ %	d^{20}	$HgCl_2$ %	d^{20}
0	0,81435	2,43	0,9119
1,22	0,8228	16,91	0,9425
2,38	0,8314	19,32	0,9753
4,42	0,8463	22,46	1,0083
8,56	0,8789		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4519 – 48, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99,5% $HgCl_2$, thành phẩm hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất 99,0%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $HgCl_2$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước nóng	0,02	0,05
Bã không bay hơi	0,02	0,04
Chất không bị H_2S kết tủa	0,02	0,04
Sắt (Fe)	0,0005	0,001
Asen (As)	0,0005	0,001

Điều chế

Người ta điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* theo tất cả các phương pháp trình bày dưới đây:

1. Nghiền 20*g* HgO *(t.k.p.t)* với nước thành bột nhão lỏng, rồi thêm từ từ bột này vào 75*ml* axit clohydric 10% *(t.k.p.t)*. Sau khi

HgO tan hết, đem lọc chất lỏng, cô đến khi xuất hiện váng tinh thể, rồi để kết tinh.

2. Rót 45*ml* axit clohydric (*t.k.p.t*, t.l. riêng 1,19) vào 100*g* thủy ngân, đun nhẹ rồi thêm 7*ml* HNO_3 (t.l. riêng 1,2). Khi phản ứng kết thúc, đun thêm một giờ nữa, sau đó rót dung dịch ra, lại thêm 45*ml* axit clohydric và 7*ml* HNO_3 vào lượng thủy ngân còn lại. Làm như thế ba lần.

Góp tất cả các phần dung dịch lại, cô cho đến khô, thêm 10*ml* axit xlohydric rồi lại cô đến khô trên bình cách thủy. Chất đã khô đem hòa tan vào 10*ml* axit clohydric và 200*ml* nước nóng, thêm 2 – 3*g* HgO, đun sôi, lọc HgO và $Fe(OH)_3$ dư, cô dung dịch cho đến khi còn lại thể tích 100*ml* rồi để nguội. Lọc những tinh thể vừa tách ra, rửa với 10*ml* nước, ướp đá và sấy ở 20 – 30^0.

Thu được gần 120*g* (94%).

3. Để điều chế một lượng lớn $HgCl_2$, người ta áp dụng phương pháp sau: phương pháp này chỉ khó ở chỗ là cần phải có một bình bằng thạch anh có bốn lỗ. Ở một lỗ lắp phễu nhỏ giọt có chứa thủy ngân tinh khiết, ở lỗ thứ hai cắm một ống để dẫn khí clo khô, lỗ thứ ba cắm nhiệt kế chỉ nhiệt độ cao (đến 500^0). Bằng một ống thủy tinh rộng, nối lỗ thứ tư với một bình hình nón lớn để ngưng tụ $HgCl_2$ thăng hoa sang. Tất cả các chỗ nối phải mài nhám hoặc dùng nút amiăng. Đặt dụng cụ vào trong tủ hút và sau khi đã đun nóng bình thạch anh trên bếp cách cát đến 450 – 500^0, người ta cho một dòng khí clo đi vào; chờ một lát rồi cho thủy ngân từ phễu nhỏ giọt xuống từng giọt một. Khi gặp clo ở nhiệt độ cao, thủy ngân tạo thành $HgCl_2$, sản phẩm sẽ thăng hoa và tụ lại ở thành bình hứng. Khi có dư clo và dùng thủy ngân tinh khiết, thì sẽ thu được thành phẩm có chất lượng rất cao.

Với bình thạch anh dung tích 500*ml* và bình hứng dung tích 4 – 7*l* mỗi ngày có thể thu được vài *kilôgam* $HgCl_2$.

THỦY NGÂN (I) IODUA

Hydrargyrum jodatum	*Mercurous iodide* *Green iodide of*	*Mercuro jodid* *Quecksilber jodur*

HgI TLPT 327,52

A. Thủy ngân (I) iodua thông thường

Tính chất

HgI là chất bột vàng, có t.l. riêng 7,70, không tan trong rượu và ete, hầu như không tan trong nước ($TT = 4.10^{-29}$ ở 25^0). Dưới tác dụng của ánh sáng, bị phân hủy thành HgI_2 và Hg. Khi đun nóng gần 70^0, có màu đỏ, nếu tiếp tục đun nóng, có màu tím sẫm. Nóng chảy ở 290^0 thành chất lỏng đen, từ chất lỏng này sẽ thu được các tinh thể HgI vàng trong suốt khi làm nguội từ từ. HgI bị đun nóng vừa phải khi để nguội lại có màu vàng ban đầu. Bắt đầu thăng hoa ngay ở 120^0.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT 322 – 51, thành phẩm *t.k* phải chứa ít nhất 95,0% HgI và không quá 0,001% Fe, bã sau khi nung không quá 0,2%.

Điều chế

Thành phẩm nhạy với ánh sáng, nên tất cả các động tác để điều chế nó đều phải tiến hành trong chỗ tối.

Muốn điều chế thành phẩm *t.k*, người ta hòa tan 80*g* $HNO_3.H_2O$ *(t.k.p.t)* trong hỗn hợp 750*ml* nước và 8*ml* HNO_3 (*t.k.p.t,* t.l. riêng 1,4) ở nhiệt độ không quá 50 – 55^0. Lọc dung dịch và vừa khuấy vừa thêm vào nó dung dịch 48*g* KI trong 3,4*l* nước. Rửa gạn kết tủa HgI với nước lạnh để loại hết NO_3^-, sau đó, lọc hút và rửa ba lần với rượu (mỗi lần 10 – 30*ml*). Sấy khô thành phẩm trong chân không ở chỗ tối tại nhiệt độ phòng.

Thu được 80 – 82*g* (85 – 87%).

B. Thủy ngân (I) iodua thể keo

Tính chất

Là chất bột vàng lục nhạt, tan trong nước tạo thành chất lỏng lục vàng có phản ứng trung hòa.

Điều chế

Tiến hành như điều chế HgI thể keo, nhưng dùng KI thay cho KCl.

THỦY NGÂN (II) IODUA

Hydrargyrum bijodatum	*Mercuric iodide* *Red iodide of mercury*	*Mercuri jodid* *Quecksilber jodid*

HgI_2 TLPT 454,43

Tính chất

Dạng thù hình đỏ của HgI_2 là chất bột tinh thể nhỏ ly ti (thuộc hệ tứ phương) có t.l. riêng 6,28, hầu như không tan trong nước (0,004% *ở* 25^0, *TT* = $3{,}2.10^{-29}$). Tan trong alcol etylic (2% *ở* 20^0), trong alcol metylic (4% *ở* 20^0) ete, clorofom, glyxerin, axeton, cacbon disunfua, v.v... T chảy 253^0, T sôi 349^0.

Dạng thù hình vàng có t.l. riêng 6,27 và gồm những tinh thể thuộc hệ tà phương, không bền ở nhiệt độ phòng. Sau vài giờ chuyển thành dạng đỏ bền (nhanh hơn nếu ở trạng thái tán nhỏ).

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 3206 – 46, thành phẩm *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99,5% HgI_2, còn thành phẩm *t.k.h.h* ít nhất 99%.

Bã sau khi nung phải không quá 0,05% đối với hạng *t.k.p.t* còn đối với hạng *t.k.h.h* không quá 0,2%.

Muối Hg tan trong nước phải không quá 0,05% đối với hạng *t.k.p.t* và 0,1% đối với hạng *t.k*.

Khi hòa tan 1*g* thành phẩm trong 20*ml* KI 10%, dung dịch phải trong suốt và không chứa cặn không tan.

Điều chế

1. Muốn điều chế dạng thù hình đỏ hạng *t.k.p.t*, người ta hòa tan 60*g* $HgCl_2$ *(t.k.p.t)*, *(độc!)* trong 1,25*l* nước đang đun nóng; lọc và vừa khuấy vừa thêm dung dịch, 75*g* KI *(t.k.p.t)* trong 250*ml* nước và dung dịch trên đã được làm lạnh.

Sang ngày sau, rửa gạn kết tủa HgI_2 với nước, sau đó rửa trên phễu lọc hút để loại hết Cl^- (mẫu dung dịch thử chỉ có thể hơi đục khi thêm $AgNO_3$). Sấy khô thành phẩm ở 70 – 80^0.

Thu được 93*g* HgI_2 (gần 100%).

2. Muốn điều chế dạng thù hình màu vàng, người ta hòa tan HgI_2 đỏ trong rượu và đổ dung dịch không màu thu được vào nước lạnh. Nhũ tương màu vàng tươi vừa tạo thành lúc ban đầu dần dần tách ra những tinh thể vàng hình phiến.

THỦY NGÂN (I) NITRAT

Hydrargyrum nitricum oxydulatum	*Mercurous nitrate*	*Mercuro nitrat* *Quecksilber nitrat (oxydul)*

$HgNO_3 . H_2O$(*) TLPT 280,63

Tính chất

$HgNO_3 . H_2O$ là những tinh thể đơn tà, không màu, có t.l. riêng 4,79 và mùi axit nitric nhẹ, lên hoa ngoài không khí khô. T chảy 70^0, ở nhiệt độ cao hơn bị phân hủy thành HgO và NO_2.

Khi bị nước tác dụng, nó phân hủy cho kết tủa muối bazơ màu vàng. HNO_3 dễ tan trong nước được axit hóa bằng HNO_3.

Khi dung dịch tiếp xúc lâu với không khí $HgNO_3$ bị oxy hóa đến $Hg(NO_3)_2$, vì vậy nên bảo quản dung dịch trong các lọ có chứa một ít thủy ngân.

(*) Hay $Hg_2(NO_3)_2 . 2H_2O$, TLPT 561,26

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4521 – 48 thành phẩm *t.k.h.h* phải chứa ít nhất 99% $HgNO_3 . H_2O$, còn thành phẩm *t.k.p.t* ít nhất 98% và *t.k.h.h* là 97%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $HgNO_3 . H_2O$ là (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không bay hơi	0,005	0,02	0,05
Sắt (Fe)	0,0002	0,0005	0,001
Muối thủy ngân oxyt (Hg^{2+})	0,2	0,5	1,0
Chất không tan trong HNO_3	0,03	0,05	0,1

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t*, người ta làm như sau:



$$3Hg + 4HNO_3 = 3HgNO_3 + NO + 2H_2O$$

Đổ vào chậu kết tinh rộng, đặt trong tủ hút, 150*g* thủy ngân kim loại và 150*ml* axit nitric (*t.k.p.t,* t.l. riêng 1,185) và để yên hỗn hợp trong vòng vài ngày ở nhiệt độ không quá 10 – 15^0, thỉnh thoảng khuấy để phá lớp tinh thể trên bề mặt thủy ngân.

Sau đó, chuyển hỗn hợp vào chén sứ và đun nóng trên nồi cách thủy cho các tinh thể hòa tan hoàn toàn. Tách dung dịch khỏi thủy ngân, lọc, làm lạnh chậm nước lọc đến 0^0.

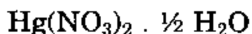
Lọc hút tinh thể vừa tách ra và rửa sơ với axit nitric 2%. Cô nước cái với nước rửa và thủy ngân còn lại trên nồi cách thủy đến còn 1/3 thể tích, lọc và kết tinh như trên.

Sấy khô cả hai phần tinh thể trên giấy da cừu trong vòng ba giờ và khi hãy còn ướt sơ sơ thì cho vào lọ màu sẫm có nút nhám.

Thu được 150*g*.

THỦY NGÂN (II) NITRAT

Hydrargyrum nitricum oxydatum	*Mercuric nitrate*	*Mercuri nitrat* *Quecksilber nitrat (Oxyd)*



$Hg(NO_3)_2 . ½ H_2O$ TLPT 333,63

$Hg(NO_3)_2$ là những tinh thể không màu, có t.l. riêng 4,3 (muối khan), rất dễ tan trong nước, và khi đó bị thủy phân. T. chảy của muối khan 79^0.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Hg(NO_3)_2 \cdot ½ H_2O$ (theo TCQG 4520 – 48) là (%):

Tạp chất	*t.k.h.h*	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không bay hơi	0,005	0,02	0,05
Sắt (Fe)	0,0002	0,0005	0,001
Clorua (Cl)	0,001	0,003	0,005
Sunfat (SO_4)	0,005	0,02	0,05
Muối bazơ (qui ra HgO)	1,0	3,0	5,0

Ngoài ra, 2*g* thành phẩm phải hoàn toàn hòa tan trong 4*ml* axit clohydric (t.l. riêng 1,12) và cho dung dịch trong suốt (chứng tỏ không có muối thủy ngân (I)).

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta làm như sau:



$$Hg + 4HNO_3 = Hg(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2\ H_2O$$

Cho từng lượng một 100*g* thủy ngân kim loại thị trường chứa tối đa 0,025% bã không bay hơi, vào hỗn hợp đun nóng đến 50 – 60^0 *(tủ hút)* chứa 100*ml* HNO_3 (*t.k*, t.l. riêng 1,4) và 60*ml* nước. Khuấy trộn hỗn hợp, rồi vừa tiếp tục đun nóng vừa thêm mỗi lần 10*ml* axit nitric (1:1) trong thời gian 20 – 30*ph*, cho đến khi oxy hóa hoàn toàn Hg^+ (mẫu dung dịch thử phải không bị đục khi thêm axit clohydric).

Cô trên nồi cách thủy ở 70 – 80^0 cho đến tạo thành váng nhỏ, thêm 7*ml* axit nitric. Khi đó tinh thể tách ra phải hòa tan (nếu không thì phải đun nóng chất lỏng) và để yên cho dung dịch kết tinh trong một đêm ở nhiệt độ từ -5^0 đến -10^0.

Việc tuân theo các điều kiện bay hơi và kết tinh đã trình bày rất quan trọng, vì chỉ trong trường hợp đó mới thu được các tinh

thể tốt, dễ tách khỏi dung dịch. Lọc hút muối, rửa với 20*ml* axit nitric (1:1) và cho vào lọ có nút nhám. Nước cái, khi cho bay hơi và kết tinh, còn cho thêm lượng thành phẩm đáng kể.

Thu được 150 – 155*g* (90 – 93%).

THỦY NGÂN (I) OXYT

Hydrargyrum oxydulatum	*Mercurous oxide*	*Mercurooxyd Quecksilberoxydul*

Hg_2O TLPT 417,22

Tính chất

Hg_2O là chất bột đen nâu, có t.l. riêng 9,8, không tan trong nước. Thành phẩm không bền và khi để lâu, phân hủy thành HgO và thủy ngân kim loại (phân hủy diễm ra nhanh hơn ở ngoài ánh sáng hay khi đun nóng). Bị phân hủy một phần ngay lúc điều chế.

Điều chế

Tán nhỏ 10*g* $HgNO_3.H_2O$ *(t.k.p.t)* trong cối sứ và trộn với 1,8*g* HNO_3 *(t.k.p.t)* 25%. Đổ hỗn hợp (tránh đun nóng) vào lượng nước cất thế nào cho thể tích chung là 100*ml*. Đổ dung dịch thu được vào dung dịch 4*g* KOH *(t.k.p.t)* trong 50*ml* rượu.

Phơi khô khối nâu nhạt vừa tạo thành sau khi rửa cẩn thận với nước và rượu trong tối ở nhiệt độ phòng.

Thu được 7,2*g* (96%).

THỦY NGÂN (II) OXYT

Hydrargyrum oxydatum	*Mercuric oxide*	*Mercuri oxyd Quecksilber oxyd*

HgO TLPT 216,61

Tính chất

HgO là chất bột màu đỏ tươi hay vàng, có t.l. riêng 11,27, bị ánh sáng tác dụng làm sẫm lại. *Độc*. Khi đun nóng từ từ thì hóa đen, để nguội lại có màu ban đầu. Trên 400^0, phân hủy thành

Hg và O_2. Hầu như không tan trong nước (dạng thù hình đỏ 1:20500, vàng 1:19500) và rượu. Tan trong HNO_3 và HCl. Cần bảo quản thành phẩm trong lọ đậy kín. Dạng thù hình đỏ xem dưới kính hiển vi thấy có cấu tạo tinh thể (thuộc hệ hình thoi).

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 5230 – 50, đối với thủy ngân (II) oxyt màu vàng hàm lượng HgO trong thành phẩm *t.k.p.t* phải chiếm ít nhất 99,5%, trong thành phẩm *t.k* ít nhất 99%.

Theo ĐKKTTT TU – 487 – 51, đối với thủy ngân (II) oxyt màu đỏ hàm lượng HgO trong thành phẩm *t.k* phải chiếm ít nhất 99%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm HgO là (%):

	HgO vàng	*HgO*	*HgO đỏ*
Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k*	*t.k.*
Bã sau khi nung	0,05	0,1	0,1
Clorua (Cl)	0,005	0,01	0,005
Sunfat (SO_4)	0,005	0,01	0,05
Nitrat (NO_3)	0,02	0,04	

Ngoài ra, đối với thành phẩm thủy ngân (II) oxyt vàng cũng như đỏ, phải thử độ tan trong axit clohydric. Muốn vậy, hòa tan 1g thành phẩm trong 29*ml* HCl có t.l. riêng 1,12: dung dịch phải trong suốt.

Phải thử hàm lượng nitrat trong thủy ngân (II) oxyt đỏ.

Hòa tan 0,5*g* thành phẩm trong 2*ml* dung dịch H_2SO_4 20%, thêm 1*ml* dung dịch NaCl 0,5%, 1*ml* dung dịch indigo (1:5000), 10*ml* H_2SO_4 có t.l. riêng 1,84, khuấy và sau 10*ph* thêm 20*ml* nước. Màu của dung dịch thử phải bằng hoặc đậm hơn dung dịch mẫu. Dung dịch mẫu phải chứa 0,2*mg* NO_3, 2*ml* H_2SO_4 20%, 1*ml* dung dịch NaCl 0,5%, 1*ml* dung dịch indigo (1:5000), 10*ml* dung dịch H_2SO_4 có t.l. riêng 1,84. Sau khi thêm axit, phải khuấy kỹ dung dịch, sau 20*ph* phải thêm vào nó 20*ml* nước.

Điều chế

1. Muốn điều chế thủy ngân (II) oxyt đỏ hạng *t.k.p.t* người ta nghiền lẫn 100*g* $Hg(NO_3)_2.0,5\ H_2O$ trong cối với 50*g* thủy ngân kim loại; cho hỗn hợp vào bát sứ, đường kính 15*cm* và đun nóng trên bếp cách cát đến 300^0 *(trong tủ hút mạnh)*. Khi các nitơ oxyt thoát ra thì màu thay đổi, dần sang vàng và nâu rồi đến tím sẫm. Khi nguội, khối thu được hóa thành màu da cam tươi. Nung thành phẩm lần nữa ở 350^0 *(không cao hơn!)* trong 20*ph*.

2. Thủy ngân (II) oxyt vàng nhạy với ánh sáng, vì thế không nên điều chế nó dưới ánh sáng ban ngày, mà chỉ dưới ánh sáng nhân tạo.

Muốn điều chế thủy ngân (II) oxyt vàng, người ta vừa khuấy vừa thêm dung dịch trong suốt 50*g* NaOH (*t.k)* trong 300*ml* nước và dung dịch lạnh 100*g* $HgCl_2$ *(t.k.p.t)*, *(độc!)* trong 1,6*l* nước. Khuấy trộn cẩn thận hỗn hợp, để yên 15 – 20*ph* rồi rửa gạn với nước (mỗi lần 750*ml*). Rửa cho đến khi loại hết Cl^- trong nước rửa. Lọc hút và vừa sấy khô trên giấy da cừu ở 45 – 50^0, vừa nghiền nhỏ bằng nút thủy tinh. Thành phẩm chuyển vào lọ màu sẫm.

Thu được 76*g* HgO hạng *t.k.p.t* (96%).

THỦY NGÂN (I) SUNFAT

Hydrargyrum sulfuricum oxydulatum	*Mercurous sulfate*	*Mercuro sulfat*

Hg_2SO_4 TLPT 497,29

Tính chất

Hg_2SO_4 là chất bột tinh thể trắng hay tinh thể lăng trụ đơn tà, không màu, nhỏ ly ti, có t.l. riêng 7,56. Kém tan trong nước (0,06% ở 25^0) và dễ tan trong H_2SO_4 nóng. Ngoài ánh sáng nhanh chóng có màu xám. Nóng chảy ở nhiệt độ nóng đỏ.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 5231 – 50, thành phẩm *t.k* phải chứa ít nhất 98% Hg_2SO_4. Lượng tối đa cho phép trong Hg_2SO_4 hạng *tinh khiết* (%):

Bã sau khi nung	0,05
Sắt (Fe)	0,001
Muối thủy ngân (II) oxyt (Hg)	0,1
Nitrat (NO_3)	0,007
Hơi nước	2

Điều chế

Cả hai phương pháp trình bày dưới đây đều để điều chế thành phẩm hạng tinh khiết:



1. $2Hg + 2H_2SO_4 = Hg_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$

Đun nóng một phần thủy ngân với ½ - 1 phần H_2SO_4 đậm đặc cho đến khi nào, khoảng một nửa thủy ngân chuyển thành muối rắn. Đổ thủy ngân còn lại đi và rửa muối với một ít nước lạnh rồi phơi khô.



2. $2HgNO_3 + H_2SO_4 = Hg_2SO_4 + 2HNO_3$

Thêm H_2SO_4 loãng lấy dư vào dung dịch $HgNO_3$. Rửa kết tủa tinh thể vừa tách ra với một ít lượng nước và phơi khô.

THỦY NGÂN (II) SUNFAT

Hydrargyrum sulfuricum oxydatum   *Mercuric*   *Mercurisulfat*

$HgSO_4$ TLPT 296,68

Tính chất

$HgSO_4$ là một khối tinh thể trắng, t.l. riêng 6,47. Khi đun nóng, lúc đầu hóa vàng, nhưng không bị phân hủy, sau đó chuyển thành màu nâu; khi để nguội màu sẽ biến mất. Khi đun mạnh nó bị phân hủy. Muối khan khi tiếp xúc với một ít nước tạo thành những tinh thể trắng ngậm nước $HgSO_4.H_2O$.

$HgSO_4$ bị phân hủy trong nước (đặc biệt khi đun nóng), tạo thành muối bazơ vàng và H_2SO_4 tự do.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 5558 – 5h, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 98,5% $HgSO_4$ hạng *tinh khiết* ít nhất 98%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $HgSO_4$ là (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Bã sau khi nung	0,04	0,06
Clorua (Cl)	0,003	0,005
Sắt (Fe)	0,001	0,002
Chất không tan trong axit sunfuric	0,03	0,05

Ghi chú: Không tiêu chuẩn hóa hàm lượng khi ẩm và axit sunfuric tự do.

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm dùng làm thuốc thử, người ta pha một dung dịch 16*ml* H_2SO_4 (*t.k.h.h.,* t.l. riêng 1,84) trong 145*ml* nước, vừa khuấy vừa thêm vào đó 30*g* HgO màu vàng *(t.k.p.t)* và sau đó 1g than hoạt tính; lọc và làm bay hơi nước lọc, thỉnh thoảng dùng thìa sứ để lấy tinh thể ra. Lọc hút và sấy khô muối ở 300 – 400^0 cho đến khi hoàn toàn khô.

Thu được 34*g* (83%). Tránh dừng để thành phẩm ra ngoài ánh sáng chói của mặt trời.

THỦY NGÂN (II) SUNFUA

Hydrargyrum sulfuratum	*Mercuric sulfide*	*Mercurisulfid*
	Cinnabar	*Quecksilbersulfid*
	Vermilion	*Zinnober*

HgS TLPT 232,68

A. *Thủy ngân (II) sunfua thông thường*

Tính chất

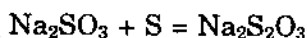
HgS là chất bột tinh thể đỏ (thuộc hệ lục phương), t.l. riêng 8,09 không tan trong nước và rượu. Khi đun nóng, đầu tiên hóa nâu, sau đen; để nguội lại có màu đỏ. T thăng hoa 508^0, T chảy 1450^0 (dưới áp suất). Ngoài ánh sáng HgS sẫm lại do thoát ra thủy ngân bột mịn. Khi kết tủa từ dung dịch, HgS luôn tách ra

dưới dạng thù hình đen. Tùy thuộc vào cấu tạo tinh thể, mà TT dao động trong giới hạn $2.10^{-49} - 4.10^{-53}$ ở 18^0.

Điều chế

Nghiền lẫn cẩn thận 100*g* thủy ngân kim loại tinh khiết với 40*g* bột lưu huỳnh (lưu huỳnh hoa) cho đến khi thành khối đen hơi xám, đồng nhất, không chứa giọt thủy ngân nào nữa.

Tưới hỗn hợp bằng dung dịch 25*g* KOH trong 140*ml* nước và đun nóng trên nồi cách thủy ở $40 - 45^0$ (*không cao hơn!*) trong vòng vài ngày, nhưng phải thêm nước để bù lượng nước bay hơi và khuấy đều. Để loại lưu huỳnh, người ta đun sôi chất bột đỏ tươi vừa thu được với dung dịch Na_2SO_3:



$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

Lọc hút thành phẩm, rửa với nước nóng và sấy khô ở $90 - 100^0$. Nghiền nhỏ và rây HgS đã sấy khô.

Thu được 120 – 130*g*.

Thử

Độ tinh khiết của thành phẩm có thể dễ dàng xác định theo độ bay hơi toàn phần của thành phẩm khi nung trong chén platin.

B. Thủy ngân (II) sunfua thể keo

Điều chế

1. Thêm vài giọt dung dịch $Hg(CN)_2$ bão hòa (*độc!*) vào 200*ml* nước và cho H_2S lội qua dung dịch thu được tạo thành xon nâu sẫm khó thẩm tích. Xon nâu trong suốt có thể điều chế được khi thêm nước dihydro sunfua vào dung dịch $Hg(CN)_2$ rất loãng.

2. Xon HgS tinh khiết nhất được điều chế bằng cách ngưng tụ các hơi thủy ngân, lưu huỳnh và nước trên bề mặt được ướp lạnh bằng không khí lỏng và bằng cách làm nóng chảy khối băng vừa thu được.

THỦY NGÂN (II) XYANUA

Hydrargyrum cyanatum	*Mercuric cyanide*	*Mercuri cyanid*
		Quecksilber cyanid

$Hg(CN)_2$ TLPT 252,65

Tính chất

$Hg(CN)_2$ là những tinh thể hình lăng trụ vuông hoặc hình tháp màu trắng, t.l. riêng 3,99. *Rất độc!* Khi đun nóng một lớp bột $Hg(CN)_2$ mỏng, nó sẽ bay hơi hoàn toàn. Còn khi đun nóng những tinh thể $Hg(CN)_2$ lớn ở trong ống nghiệm, thì đầu tiên chúng vỡ ra, sau đó nóng chảy và cuối cùng phân hủy thành thủy ngân và xyanogen; một phần xyanogen sẽ trùng hợp hóa và còn lại trong ống nghiệm dưới dạng bột paraxyanogen màu nâu.

$Hg(CN)_2$ tan trong nước (9,3% ở 20^0), trong alcol etylic (7%) và trong alcol metylic (25%); ít tan trong ete.

Điều chế

Tất cả các quá trình đều tiến hành trong tủ hút!

Vừa khuấy vừa cho 30*g* $HgSO_4$ (mỗi lần cho từ 1 đến 3*g*) vào trong một dung dịch 10*g* NaCN (hoặc 13*g* KCN) đã lọc sạch và đun nóng đến 40^0. Sau khi làm nguội, đem chế luyện khối bột nhão với rượu nóng, $Hg(CN)_2$ sẽ tan, còn lại là Na_2SO_4. Cho bay hơi dung dịch trên bình cách thủy; chất bã đem hòa tan với một lượng nước nóng tối thiểu, lọc và sau khi cho nước lọc bay hơi đến còn một nửa thể tích thì để nguội cho kết tinh.

Thử

1. *Tạp chất không bay hơi.* Khi đun nóng cẩn thận thì thành phẩm phải bay hơi hoàn toàn. Muốn cho các tinh thể không bắn tung tóe, phải nghiền chúng thành bột và đặt từng lượng nhỏ một (0,1*g*) lên trên lá sắt mạ platin. Cần phải tiến hành quá trình này trong tủ hút thật mạnh.

2. *Thủy phân clorua* $HgCl_2$. Dung dịch gồm 1g thành phẩm trong 14*ml* nước không được làm đỏ giấy quỳ.

3. *Clorua* (Cl^-). Dung dịch của thành phẩm đã axit hóa bằng HNO_3 không được có kết tủa khi thêm $AgNO_3$ vào.

TITAN DIOXYT

Titanium oxydatum	*Titanium dioxide*	*Titandi oxyt* *Titansaure anhydrid*

TiO_2 TLPT 79,90

Tính chất

TiO_2 là chất bột vô định hình màu trắng tuyết, t.l. riêng 4,13 – 4,25, nóng chảy gần 1800^0. Không tan trong nước; sau khi nung vẫn không tan được trong các axit clohydric và sunfuric loãng, ngay cả khi đun nóng.

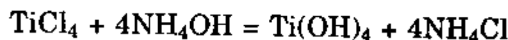
Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BHC 3052 – 55, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất là 99,5% TiO_2, thành phẩm hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất 99,0%.

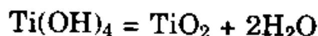
Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm TiO_2 như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không bị amoniac kết tủa	0,05	0,1
Sắt (Fe)	0,005	0,01
Kim loại nặng của nhóm H_2S (qui ra Cu)	0,02	0,05

Điều chế



$$TiCl_4 + 4NH_4OH = Ti(OH)_4 + 4NH_4Cl$$



$$Ti(OH)_4 = TiO_2 + 2H_2O$$

Người ta điều chế TiO_2 dưới dạng rất tinh khiết bằng cách kết tủa axit titanic khi cho NH_4OH tác dụng lên các dung dịch $TiCl_4$ hoặc $Ti(SO_4)_2$; rửa kết tủa, sấy khô rồi nung.

TITAN (III) SUNFAT

Titanium sulfuricum oxydulatum	*Titanium sulfate*	*Titansulfat (oxydul)*



$Ti_2(SO_4)_3$ TLPT 384,00

Tính chất

$Ti_2(SO_4)_3$ là chất bột tinh thể màu xanh lục. Không tan trong nước, tan trong H_2SO_4 loãng, cho màu tím.



$$Ti_2(SO_4)_3 = 2TiO_2 + 2SO_3 + SO_2$$

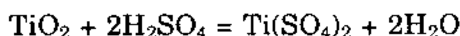
Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT BĐD 390 – 41, dung dịch 15% thành phẩm phải có màu tím sẫm và phải chứa ít nhất 15% $Ti_2(SO_4)_3$.

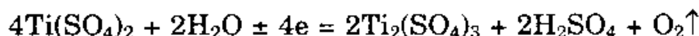
Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Ti_2(SO_4)_3$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không bị amoniac kết tủa	0,02	0,05
Sắt	0,001	0,005

Điều chế



$$TiO_2 + 2H_2SO_4 = Ti(SO_4)_2 + 2H_2O$$



$$4Ti(SO_4)_2 + 2H_2O \pm 4e = 2Ti_2(SO_4)_3 + 2H_2SO_4 + O_2\uparrow$$

Muốn điều chế dung dịch thành phẩm hạng tinh khiết, người ta áp dụng phương pháp sau:

Đun nóng một hỗn hợp gồm 100*g* TiO_2 *(k.thuật)*, 25*g* $(NH_4)_2SO_4$ và 250*ml* H_2SO_4 (t.l. riêng 1,85) trong một cốc sứ cỡ 4 – 5*l* đến 180 – 200^0 ở trong tủ hút khoảng hai giờ, có khuấy đều. Khi khối chất đã đặc sệt đến mức que khuấy không hoạt động được nữa, người ta đun nóng không khuấy 3 – 4 giờ nữa, sau đó tăng nhiệt độ lên đến 240^0.

Làm lạnh khối chất đến 50 – 60^0, thêm 2*l* nước theo từng lượng nhỏ một, đun nóng đến 60 – 70^0 và khuấy đều trong khoảng hai giờ, sau đó thêm 1*l* nước nữa, lọc và bão hòa nước

lọc bằng H_2S trong khoảng 2,5 – 3 giờ. Sau khi lọc các kết tủa sunfua, đem cô dung dịch ở 80 – 90^0 đến khi đạt được t.l. riêng 1,20 rồi đem điện phân.

Bình điện phân là một bình có đường kính 25*cm*, chiều cao 30*cm*, chứa 4*l* dung dịch $Ti(SO_4)_2$ điều chế theo cách đã mô tả ở trên.

Trong bình đặt một màng ngăn – đó là một cốc sứ xốp, đường kính 14*cm*, chiều cao 30*cm*, chứa đầy H_2SO_4 20% như thế nào để mực chất lỏng trong cốc và trong bình cao như nhau. Điện cực là những tấm chì được uốn cong như thế nào để cực âm bao quanh màng ngăn, còn cực dương hầu như sát với thành bên trong của màng ngăn (kích thước của cực âm 29×54*cm*, của cực dương 26×45*cm*).

Tiến hành điện phân ở 15 – 25^0 trong khoảng 8 – 9 giờ, thỉnh thoảng khuấy chất điện giải. Mật độ dòng điện ở cực âm là 0,015 – 0,02 A/cm^2, tương ứng với cường độ dòng điện là 24 – 30*A*. Điện thế là 9*V*.

Sau khi quá trình khử hoàn toàn(*), rót dung dịch $Ti_2(SO_4)_3$ (với tạp chất H_2SO_4) và trong các bình có nút nhám, rót chất lỏng đầy đến tận nút để tránh sự oxy hóa.

TITAN TETRACLORUA

Titanium chloratum	*Titanium tetrachloride*	*Titan tetrachlorid*

$TiCl_4$ TLPT 189,73

Tính chất

$TiCl_4$ là chất lỏng trong suốt như nước, t.l. riêng 1,76 có mùi đặc trưng. T chảy -23^0. T sôi +136,5^0. Ở nhiệt độ thường tạo thành sương mù ở ngoài không khí, bị phân hủy khi tiếp xúc với không khí ẩm. Tan trong nước và bị phân hủy; tan trong axit clohydric, cho dung dịch axit hexachlorotitanic (H_2TiCl_6).

(*) Muốn kiểm tra, người ta chuẩn mẫu dung dịch bằng $FeCl_3$ dùng KCNS làm chất chỉ thị. Khi lượng Ti^{3+} không tăng lên nữa, thì coi như quá trình khử đã xong.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKT 2553 – 51, đối với thành phẩm hạng *tinh khiết* thì t.l. riêng d_4^{20} phải nằm trong khoảng 1,725 – 1,73. Thành phẩm phải chứa ít nhất là 99% $TiCl_4$, không được quá 0,001% Fe và 0,05% kim loại nặng (qui ra Sn).

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm dùng là thuốc thử, người ta trộn 100*g* TiO_2 tinh khiết với 35*g* bột than củi và 25*g* bột khoai tây, đấp ướt bằng nước nóng, trộn đều cho đến khi thành hồ đặc, rồi nhào nó thành một bánh dầy, sau đó để nguội. Dùng dao cắt khối đặc này thành những viên nhỏ, rắc bột than lên những viên đó và sấy khoảng 12 – 15 giờ ở 40 – 45^0. Sau đó cho các viên nhỏ vào trong một cốc sứ sâu, rắc một lớp bột than dày lên trên nồi nung khoảng 5 – 6 giờ ở 700^0 trong lò nung mufơ. Sau khi để nguội, người ta sàng những than gạch vừa điều chế được để loại than và tro. Nạp khoảng 100*g* than gạch vào ống sứ có chiều dài 80*cm*, đường kính 4*cm* như thế nào để lấp chặt phần giữa của ống (chiều dài 40*cm*), nhưng vẫn bảo đảm để khí thông thương dễ dàng.

Đặt ống sứ vào lò ống nghiêng chiều dài 60*cm*, cho dòng khí clo đã được rửa sạch trong ba bình đựng H_2SO_4 đặc đi vào đầu ống sứ phía trên, nhờ ống nối người ta nối đầu ống phía dưới với bình Uyêcxơ dùng làm bình hứng, và tiếp đó nối với bình Tisenkô đựng H_2SO_4.

Đầu tiên nung nóng lò, không cho clo đi qua, mà chỉ hút nhẹ một luồng không khí qua lò đến khi nào không còn khí ẩm thoát ra nữa. Khi ống nối đã khô, người ta lắp bình hứng vào và bắt đầu cho clo đi qua với tốc độ 90 – 100 bọt bóng, sau đó với tốc độ 65 – 70 bọt bóng trong 1*ph*. Nhiệt độ trong vùng lò làm việc là 650 – 700^0. Sau 20 – 30*ph*, sẽ xuất hiện những giọt $TiCl_4$ đầu tiên. Sau khoảng 6 – 7 giờ, thì phản ứng kết thúc. Nếu cho dòng clo đi qua càng nhanh thì sản phẩm thu được sẽ kém phẩm chất hơn.

Lọc $TiCl_4$ lỏng, cho một ít thủy ngân kim loại vào để liên kết với clo, rồi chưng cất trong dụng cụ mài nhám. T sôi của $TiCl_2$ là 136^0. Cho thành phẩm vào trong bình, dùng nút vỏ cây nút lại và quét một lớp parafin ở ngoài.

Cứ 100*g* than gạch thu được 120 – 125*g* $TiCl_4$.

TITAN TRICLORUA

Titanium trichloratum	*Titanium trichloride*	*Titan trichlorid*

$TiCl_3$ TLPT 154,27

Tính chất

$TiCl_3$ là những vảy tinh thể óng ánh, có màu tím đậm. Chảy rữa ngoài không khí ẩm. Dễ tan trong nước và trong rượu cho màu tím. Khi đun nóng thì dung dịch có màu chàm, để nguội lại trở thành tím. Khi để lâu ngoài không khí, dung dịch sẽ mất màu, cho thoát ra kết tủa H_2TiO_3 (khi trong dung dịch có axit clohydric thì kết tủa không tạo thành).

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 311 – 41, dung dịch 15% thành phẩm trong axit clohydric loãng về dạng bề ngoài phải là một chất lỏng màu tím sẫm, bị mất màu khi oxy hóa ngoài không khí; thành phẩm phải chứa ít nhất 15% $TiCl_3$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $TiCl_3$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,002	0,008
Sunfat (SO_4)	0,001	0,003
Sắt (Fe)	0,001	0,003
Kim loại kiềm và kiềm thổ (dưới dạng các sunfat)	0,01	0,02

Điều chế

Muốn điều chế dung dịch $TiCl_3$ 15% hạng *t.k.p.t*, người ta áp dụng phương pháp sau:

Cho 75*g* axit metatitanic tinh khiết vào trong 110*ml* H_2SO_4 (*t.k.h.h.*, t.l. riêng 1,84) đã đun đến 100^0. Tiến hành quá trình này trong một cốc sứ lớn ở trong tủ hút, vì sẽ có hiện tượng phồng lên (tăng thể tích lên ba lần). Nâng dần nhiệt độ lên đến 200^0, khi đó khối chất sẽ đen lại. Tiếp tục đun nóng mạnh trên đèn khí đến 230^0 cho đến khi thu được một khối chất khô có màu hơi xanh lục hoặc hơi vàng. Để nguội, hòa tan $Ti(SO_4)_2$ vừa thu được (150*g*) vào trong 1,5*l* nước, khuấy đều (quá trình hòa tan đòi hỏi từ một đến hai ngày), cho H_2S đi qua dung dịch khoảng một giờ, để lắng rồi lọc.

Cho dung dịch vừa thu được vào 825*ml* dung dịch NaOH 10% (*tinh khiết*) như thế nào để phản ứng của dung dịch khi kết thúc là phản ứng kiềm nhẹ. Sau đó rót 12*ml* CH_3COOH 10% vào cho đến môi trường axit, rửa gạn $Ti(OH)_4$ vừa rơi xuống bằng nước để đuổi SO_4^{2-} lọc hút, thu được 525 – 625*g* khối chất còn ướt, chứa 14 – 20% $Ti(OH)_4$.

Hòa tan nhanh khối chất trong axit clohydric (*t.k.p.t*, t.l. riêng 1,9), cứ 1,75*kg* khối chất còn ướt cần lấy 1*l* axit, lọc, rồi lại kết tủa $Ti(OH)_4$ bằng dung dịch NaOH, rửa kết tủa như đã trình bày ở trên. Lại hòa tan kết tủa trong axit clohydric, cứ 1,4*kg* kết tủa cần lấy 1*l* axit, lọc.

Dung dịch thu được chứa 80 – 100*g/l* $TiCl_4$ và 110 – 140*g/l* HCl.

Điện phân dung dịch(*) vừa thu được trong tủ hút trong một bình có thành dày, đường kính 18*cm*, chiều cao 18*cm*, bên trong bình, trên các vòng cao su có kẹp chặt một cốc sứ xốp đường kính 13*cm*, chiều cao 22*cm* để làm màng ngăn. Đậy cốc bằng nút

(*) Nếu có sẵn $TiCl_4$, thì có thể bắt đầu điều chế $TiCl_3$ từ quá trình điện phân dung dịch TiCl4 trong HCl.

cao su, qua nút người ta cắm những cực dương đến tận đáy bình, cực dương là những thỏi than(*) có đường kính 12*mm*, ở giữa nút có một lỗ để thoát khí.

Đậy chặt bình ngoài bằng một tấm cao su có các lỗ để cắm những cực âm (đặt đối diện với những cực dương ở bình trong) cắm nhiệt kế và cắm ống dẫn khí CO_2, đầu cuối ống dẫn khí ở gần đáy, được uốn thành vòng tròn, có khoét những lỗ; ngoài ra, còn phải có những lỗ để dẫn khí ra và để cắm ống xi-phông.

Rót vào bình ngoài 825*ml* dung dịch $TiCl_4$, vào vùng dương cực 500*ml* axit clohydric (*tinh khiết*, t.l. riêng 1,19). Cho khí CO_2 vào để đuổi hết không khí và để khuấy trộn, rồi cắm điện với điện thế 6 – 7*V*. Mật độ dòng điện ở âm cực là $0{,}06A/cm^2$, chỉ tính đến mặt điện cực hướng về phía màng ngăn. Có một lít tiêu tốn 46,3*A* – *giờ*, hiệu suất dòng 36%.

Sau bốn giờ, bắt đầu lấy mẫu thử để kiểm tra xem đã khử hoàn toàn chưa. Khi hàm lượng Ti^{3+} không tăng lên nữa, thì dùng ống xi phông hút dung dịch ra trong khí quyển CO_2, cô trong chân không ở $30 - 40^0$ cho đến khi hàm lượng $TiCl_3$ là 15%, rồi rót sang một bình thủy tinh màu sẫm.

Thu được 500*g* dung dịch 15% (66%).

URANI OXYT HỖN TẠP

Uranium	*Uranoso*	*Uranoxyduloxyd*
oxydato – oxydulatum	*uranio oxide*	*uranouranioxyd*
		uranoctoxyd

U_3O_8 TLPT 842,21

Tính chất

U_3O_8 là chất bột màu lục sẫm, t.l. riêng 8,2, tan trong axit và không tan trong nước.

(*) Trước tiên, luyện các cực dương khoảng mấy ngày liền bằng cách đun nóng chúng trong axit clohydric (tinh khiết, t.l.riêng 1,09), cho đến khi axit rót vào sẽ không có màu nữa.

Khi nung nóng lâu ở nhiệt độ cao hơn 1000^0 trong khí quyển nitơ hoặc CO_2 nó chuyển thành UO_2.

Điều chế

1. Nung amoni pyrouranat $(NH_4)_2U_2O_7$ ở 700 – 800^0. Kết tủa $(NH_4)_2U_2O_7$ màu vàng được tạo thành khi thêm NH_4OH vào dung dịch $UO_2(NO_3)_2$ hoặc một muối uranyl khác.

2. Dùng H_2S để bão hòa dung dịch axit clohydric nóng của hydrat uranyl oxyt kỹ thuật (axit uranic – H_2UO_4) rồi để lắng một thời gian lâu. Lọc kết tủa các hợp chất sunfua của asen và của các kim loại khác vừa tạo thành rồi thêm dư NH_4OH và $(NH_4)_2CO_3$ vào dung dịch. Sau khi đã đun một thời gian ngắn, người ta còn thêm $(NH_4)_2S$ vào chất lỏng. Urani sẽ nằm trong dung dịch dưới dạng muối phức amoni $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$, còn các kim loại khác của nhóm III (nhóm phân tích) thì sẽ kết tủa.

Lọc kết tủa, thêm dư HCl vào dung dịch, đun sôi để đuổi CO_2 rồi thêm NH_4OH và $(NH_4)_2S$ để kết tủa uranyl sunfua UO_2S dưới dạng kết tủa màu sôcôla.

Đun nóng hỗng hợp để thủy ngân UO_2S và để phá hủy phần lớn $(NH_4)_2S$, lọc hỗn hợp $UO_2(OH)_2$ và lưu huỳnh, rửa bằng nước rồi nung trên đèn khí thật nóng. Hòa tan U_3O_8 vừa điều chế được trong HNO_3, lọc dung dịch rồi cho bay hơi đến khi kết tinh. Chế hóa khối tinh thể với ete là chất dễ hòa tan uranyl nitrat $[UO_2(NO_3)_2.6H_2O]$. Sau khi lọc, đun dung dịch trên nồi cách thủy đến khô, rồi đem nung bã rắn. Để tinh chế, người ta hòa tan U_3O_8 vừa tạo thành trong HNO_3 và một lần nữa tiến hành tất cả các động tác đã trình bày ở trên.

Hiệu suất đến 90%.

URANI TRIOXYT

(Urani [VI] oxyt, anhydrit uranic, uranyl oxyt)

Uranium oxydatum	*Uranium trioxide*	*Urantrioxyd, uranyloxyd Uransaureahydrid*

UO_3 TLPT 286,08

Tính chất

UO_3 là chất bột màu vàng da cam, t.l. riêng 5,92 – 6,0, khi nung nó phân hủy thành U_3O_8 và O_2. Không tan trong nước, tan trong các axit mạnh và trong các dung dịch cacbonat kiềm.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT TU – 1055 – 54, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 98,5% UO_3; thành phẩm hạng *tinh khiết* – 98,0%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm UO_3 như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong axit nitric	0,03	0,05
Clorua (Cl)	0,001	0,002
Sắt (Fe)	0,01	0,035
Asen (As)	0,0001	0,0001
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Cu)	0,002	0,003
Photphat (P_2O_5)	0,002	0,003

Ngoài ra, phải tiến hành kiểm tra hàm lượng U^{4+} ở trong thành phẩm, như sẽ mô tả ở dưới đây (xem "*Uranyl nitrat*").

Điều chế

1. Sấy khô axit uranic (H_2UO_4 – hydrat uranyl oxyt) trong tủ sấy ở 100^0. Đun nóng chất bột vừa thu được trong chén để hở ở 250 – 300^0 trong tủ hút, trộn đều (có thể đặt trên nồi chưng làm bằng hợp kim Vút) cho đến khi nào có màu đỏ gạch.

2. 

$$(NH_4)_2U_2O_7 = 2UO_3 + 2NH_3 + H_2O$$

Dùng amoniac để kết tủa dung dịch uranyl nitrat, sấy khô kết tủa vàng amoni pyrouranat $(NH_4)_2U_2O_7$ vừa rơi xuống, nghiền nhỏ, rồi đun từng lượng nhỏ một trong bình hình nón trên nồi chưng làm bằng hợp kim Vút, khuấy đều trong khoảng 30 giờ ở 250 – 280^0 cho đến khi thu được chất bột đồng nhất màu vàng da cam.

3. Muốn tái sinh các hợp chất của urani từ các chất thải của phòng thí nghiệm, người ta đun dung dịch đến 70 – 80^0 rồi thêm

NaOH 15 – 20% cho đến có phản ứng kiềm rõ rệt đối với phenolphthalein. Thu lấy natri pyrouranat $Na_2U_2O_7$ vừa rơi xuống, rồi đem chế hóa tùy theo mức độ tích tụ của nó.

Thêm 220g $Na_2U_2O_7$, lấy từng lượng 20g một, vào dung dịch chứa 155ml HNO_3 (t.l. riêng 1,4) trong 300ml nước. Đun nóng đến 70 – 80^0, lọc qua amiăng, đun nóng nước lọc đến sôi rồi rót 400ml $(NH_4)OH$ (t.l. riêng 0,91) vào cho đến khi kết tủa hoàn toàn.

Rửa gạn kết tủa vàng $(NH_4)_2U_2O_7$ 10 – 15 lần bằng nước, đôi khi cần thêm (để lắng nhanh) 10*ml* dung dịch CH_3COONH_4 5%.

Hòa tan kết tủa trong 50*ml* CH_3COOH 80%, đun nóng đến sôi rồi thêm 200*ml* dung dịch Na_2CO_3 20% cho đến khi hòa tan hoàn toàn kết tủa rơi xuống lúc đầu. Sau đó rót thêm 600*ml* nước, đun nóng đến 70 – 80^0 và để kết tủa P và As người ta thêm 100*ml* NH_4OH 20% và 50*ml* hỗn hợp magiê (xem cách điều chế). Sau khi để lắng, lọc dung dịch, thêm 120*ml* HNO_3, đun sôi rồi kết tủa với 300*ml* NH_4OH 20%. Rửa gạn kết tủa $(NH_4)_2U_2O_7$ mười lần, hòa tan trong 50*ml* CH_3COOH 80%, đun nóng đến sôi, rồi lại kết tủa bằng NH_4OH (thêm NH_4OH đến khi có mùi NH_3 rõ rệt).

Sấy khô kết tủa ở 110 – 115^0 rồi nung ở 270 – 300^0 một thời gian dài để đuổi NH_3.

Thu được 90*g* UO_3.

URANYL AXETAT

Uranium aceticum *Uranyl acetate* *Uranyl acetat*

$UO_2(CH_3COO)_2.H_2O$ TLPT 424,19

Tính chất

$UO_2(CH_3COO)_2.H_2O$ là những tinh thể hình thoi màu vàng, t.l. riêng 2,89. Ở 100^0 bị mất nước kết tinh. Tan trong nước (7,2% ở 17^0) và trong rượu. Các dung dịch nước bị khử ở ngoài ánh sáng cho thoát ra kết tủa màu tím. Phải hòa tan thành phẩm trong nước để axit hóa bằng CH_3COOH.

Bảng 350 – *Tỷ trọng các dung dịch nước* $UO_2(CH_3COO)_2$.

$UO_2(CH_3COO)_2$ %	d_{20}^{20}
1	1,0033
2	1,0128
3	1,0191
5	1,0315

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT – TU 968 – 53, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất *96,5%* $UO_2(CH_3COO)_2.2H_2O$, thành phẩm hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất *98,5%*.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $UO_2(CH_3COO)_2.2H_2O$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,01	0,05
Clorua (Cl)	0,01	0,035
Sắt (Fe)	0,0001	0,01
Asen (As)	0,0002	0,0005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Cu)	0,001	0,004
Muối amoni (NH_4)	0,05	–
Chất không bị amoniac kết tủa (dưới dạng sunfat)	0,02	0,05

Ngoài ra phải tiến hành kiểm tra hàm lượng U^{4+} ở trong thành phẩm như sẽ mô tả ở uranyl nitrat (xem dưới).

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta thêm từng lượng nhỏ một 85*g* UO_3 *(t.k.p.t)* vào 500*ml* CH_3COOH 80% đã đun nóng đến 75 – 80^0. Lọc dung dịch, đun ở 75 – 80^0 trên nồi cách thủy cho đến khi tạo thành váng tinh thể (gần 150*ml* nước sẽ bốc hơi). Để nguội đến 15 – 20^0, lọc hút các tinh thể vừa rơi xuống, rửa với 30*ml* nước rồi sấy khô trên kính ở nhiệt độ phòng.

Thu được 100g (80%). Cách sử dụng nước cái, (xin xem phần điều chế *Uranyl nitrat*).

URANYL NITRAT

Uranium nitricum *Uranyl nitrate* *Uranylnitrat*

Urannitrat

$UO_2(NO_3)_2.6H_2O$ TLPT 502,18

Tính chất

$UO_2(NO_3)_2.6H_2O$ là những lăng trụ hay thỏi hình thoi màu lục vàng, trong suốt, t.l. riêng 2,742, phát huỳnh quang màu xanh lục. Chảy rữa ngoài không khí ẩm và lên hoa ở ngoài không khí khô. Nóng chảy trong nước kết tinh ở 59,5%; ở 65^0 chuyển sang $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$, ở 110^0 chuyển sang $UO_2(NO_3)_2.2H_2O$. Ở 170 – 180^0, cho muối khan, cao hơn 200^0 bắt đầu phân hủy. Tan trong nước, dễ tan trong rượu, ete và axeton, không tan trong benzen, toluen và xylen.

Thành phẩm và các dung dịch của nó phải được cất trữ trong những lọ đậy chặt, màu sẫm.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo ĐKKTTT TU – 966 – 53, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99% $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$, thành phẩm hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất 98,5%.

Bảng 351 – *Độ tan $UO_2(NO_3)_2$ trong nước*

t^0C	$UO_2(NO_3)_2$	t^0C	$UO_2(NO_3)_2$
0	49,5	36,7	61,3
5,5	50,6	45,2	65,1
12,3	52,9	51,8	67,8
21,1	56,0	59,5	78,5
25,6	57,2		

Bảng 352 – *Tỷ trọng các dung dịch nước $UO_2(NO_3)_2$*

$UO_2(NO_3)_2$ %	d_4^{24}	$UO_2(NO_3)_2$ %	d_4^{24}
5	1,035	30	1,302
10	1,076	35	1,376
15	1,126	40	1,457
20	1,176	45	1,540
25	1,236	50	1,626

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$ như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.*
Chất không tan trong nước	0,03	0,05
Clorua (Cl)	0,001	0,002
Sắt (Fe)	0,0002	0,01
Asen (As)	0,0001	0,0005
Photphat (PO_4)	0,005	0,005
Kim loại nặng nhóm H_2S (qui ra Cu)	0,002	0,004
Chất không bị amoniac kết tủa (dưới dạng sunfat)	0,02	0,04

Ngoài ra, phải tiến hành kiểm tra hàm lượng U^{4+} trang 821 trong thành phẩm. Muốn vậy, hòa tan 1g thành phẩm trong 20*ml* nước, thêm 1*ml* H_2SO_4 20%, rồi chia dung dịch làm hai phần. Một phần để so sánh, thêm từng giọt $KMnO_4$ 0,1*N* vào phần kia. Lượng $KMnO_4$ tiêu tốn trước khi biến đổi màu không được quá 0,05*ml*.

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm dùng làm thuốc thử, người ta cho từ từ 71g UO_3 *(t.k.p.t)* vào trong dung dịch chứa 39*ml* HNO_3 (*t.k.p.t,* t.l. riêng 1,4) trong 200*ml* nước đã đun nóng trên nồi cách thủy đến 75 – 80^0 đến khi có t.l. riêng là 1,5, sau đó tiếp tục cô ở 60^0 đến khi có thể tích tối thiểu. Để nguội đến 20^0, lọc hút các tinh thể rồi sấy khô trên kính ở nhiệt độ phòng.

Thu được 100*g* (80%).

Muốn sử dụng nước cái, người ta đun nó đến sôi, thêm 40*ml* NH_4OH 20%, rửa kết tủa $(NH_4)_2U_2O_7$ bằng dung dịch NH_4NO_3 1%, lọc hút rồi đem nung 30 – 40 giờ ở 270 – 300^0.

Thu được 13*g* UO_3.

URANYL SUNFAT

Uranium sulfuricum *Uranyl sulfate* *Uranyl sulfat*

UO_2SO_4 TLPT 366,14

Tính chất

UO_2SO_4 là những tinh thể màu xanh lục, t.l. riêng 3,28, lên hoa một ít ở ngoài không khí. Tan trong nước (14,82% ở 15^0) và trong rượu, khó tan trong H_2SO_4.

Bảng 353 – *Tỷ trọng các dung dịch nước UO_2SO_4*

UO_2SO_4 %	d	UO_2SO_4 %	d
1	d^{15} = 1,0062	8	d^{15} = 1,0442
2	$d^{15,5}$ = 1,0113	10	$d^{10,3}$ = 1,0557
4	$d^{10,2}$ = 1,0229	12	$d^{11,6}$ = 1,0669
6	d^{10} = 1,0338		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo các điều kiện kỹ thuật tạm thời của VTT, thành phẩm loại thuốc thử phải chứa ít nhất là 93% UO_2SO_4.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong UO_2SO_4 như sau (%):

Chất tan trong nước	0,03
Clorua (Cl)	0,0005
Chất không bị NH_4OH kết tủa (dưới dạng sunfat)	0,02
Sắt (Fe)	0,002
Asen (As)	0,0005
Photphat (PO_4)	0,005
Kim loại nặng (Cu)	0,001

Muốn kiểm tra tạp chất U^{4+}, người ta thêm 10*ml* H_2SO_4 20% vào dung dịch chứa 10*g* thành phẩm trong 200*ml* nước. Chia dung dịch làm hai phần. Một phần để so sánh, thêm từng giọt $KMnO_4$ 0,1*N* vào phần kia. Lượng $KMnO_4$ tiêu tốn trước khi biến đổi màu không được quá 0,15*ml*.

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm dùng làm thuốc thử, người ta cho từng ít một 88*g* UO_3 vào trong một dung dịch đã đun nóng đến 80^0 chứa 17,5*ml* H_2SO_4, (t.l. riêng 1,84) trong 375*ml* nước.

Lọc dung dịch, đun nước lọc cho đến khi lượng nước mất đi 190*g*, để nguội đến 30 - 35^0 rồi để lắng một vài ngày. Lọc hút các tinh thể rồi sấy khô trên H_2SO_4 trong bình hút ẩm.

Thu được 100*g* (80%). Muốn sử dụng nước cái, xin xem phần điều chế *"Uranyl nitrat"*.

VANADYL CLORUA

Vanadium oxychloratum	*Vanadyl chloride*	*Vanadyl chlorid*

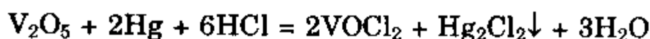
$VOCl_2$ TLPT 137,85

Tính chất

Vanadyl clorua là những tinh thể màu lục, háo nước, có t.l. riêng 2,88g/cm^2. Nó tan được trong nước tạo thành dung dịch màu xanh hoặc màu nâu.

Điều chế

Có thể điều chế dung dịch tinh khiết của $VOCl_2$ bằng cách dùng thủy ngân kim loại khử vanadi pentaoxyt trong axit clohydric:



$$V_2O_5 + 2Hg + 6HCl = 2VOCl_2 + Hg_2Cl_2\downarrow + 3H_2O$$

Thêm 100*ml* HCl (t.l. riêng 1,05) vào dung dịch nóng chứa 50*g* NH_4VO_3 trong 90*ml* nước. Lọc kết tủa V_2O_5 lắng xuống và rửa bằng nước nóng đã axit hóa bằng HCl.

Cho một nửa lượng V_2O_5 vừa thu được vào bình chứa 1*l* HCl (t.l. riêng 1,01 – 1,02), thê, 40*g* (~ 3*ml*) thủy ngân kim loại, rồi lắc bình cho đến khi thủy ngân chuyển hầu như hoàn toàn thành kết tủa trắng Hg_2Cl_2. Lọc kết tủa. Dung dịch $VOCl_2$ thu được không chứa các ion lạ.

VANADYL SUNFAT

Vanadium oxysulfuricum	*Vanadyl sulphate*	*Vanadyl sulfat*

$VOSO_3.3H_2O$ TLPT 217,05

Tính chất

Vanadyl sunfat là chất bột màu xanh, dạng tinh thể, chảy rữa trong không khí ẩm, t.l. riêng 2,21g/cm^3 (ở 22^0). Nó tan tốt trong nước (112,75*g* trong 100*g* nước ở 22^0), ít tan trong rượu etylic, ete dietylic, không tan trong benzen và xylen. Ở nhiệt độ cao hơn 100^0 nó mất nước kết tinh và dần dần bị oxy hóa. Ở 520 – 530^0 nó chuyển thành V_2O_5 chứ không bị nóng chảy.

Điều chế

Có thể điều chế vanadyl sunfat bằng cách dùng anhydrit sunfurơ khử vanadi pentaoxyt khi có mặt axit sunfuric:



$$V_2O_5 + SO_2 + H_2SO_4 = 2VOSO_4 + H_2O$$

Người ta đun nóng để hòa tan 30*g* NH_4VO_3 vào 700 – 800*ml* nước cất ở trong một cốc chịu nhiệt dung tích 1*l*. Sau khi làm nguội dung dịch người ta vừa khuấy vừa rót vào nó một hỗn hợp gồm 40*ml* nước và 40*ml* H_2SO_4 (t.l. riêng 1,84). Sau khi để lắng chất lỏng một thời gian ngắn kết tủa V_2O_5 màu da cam được lọc hút trên phễu Busne và rửa từ ba đến bốn lần bằng nước đã axit hóa bằng axit sunfuric (5*ml* H_2SO_4 t.l. riêng 1,84 trong 1*l* nước).

Chuyển kết tủa sang cốc, rót thêm 4*ml* H_2SO_4 (t.l. riêng 1,84) và 400 – 500*ml* nước rồi đun nóng. Cho SO_2 đi qua huyền phù nóng đến khi thu được dung dịch trong suốt có màu xanh thuần khiết. Lọc dung dịch qua phễu lọc đáy thủy tinh xốp *N*º4 và đem cô nước lọc thoạt đầu trên bếp cách cát cho đến thể tích 100 – 120*ml*, sau

đó trên bếp cách thủy cho đến khi bắt đầu kết tinh. Các tinh thể lắng xuống khi làm lạnh được lọc qua phễu lọc đáy thủy tinh xốp N^o1 hoặc N^o2, rửa từ ba đến bốn lần bằng rượu etylic lạnh (tốt hơn cả nên rửa bằng rượu etylic tuyệt đối) để đuổi H_2SO_4 dư, sau đó rửa từ hai đến ba lần bằng ete dietylic. Muối được làm khô trong bình phòng ẩm trên H_2SO_4 đặc.

Hiệu suất 45*g* (82%). Có thể nâng cao hiệu suất bằng cách sử dụng nước cái. Thành phẩm có chứa tạp chất NH_4^+. Muốn thu được các tinh thể kết tinh tốt cần phải tuân thủ nghiêm ngặt độ axit đã chỉ ra ở trên.

VÀNG

Aurum *Gold* *Gold*

Au TLNT 197,2

A. Vàng kim loại

Tính chất

Sau khi nung chảy vàng là kim loại mềm, màu vàng, có thể kéo thành sợi rất mảnh. Vàng điều chế bằng cách khử muối tùy theo chất khử mà có các tính chất vật lý khác nhau. Ở dạng bột, vàng có màu nâu, ở dạng chia rất nhỏ có màu đỏ. Dưới ánh sáng truyền qua, những lá vàng rất mỏng có màu xanh lơ hoặc màu lục và dưới ánh sáng phản chiếu vẫn có màu vàng.

T.l. riêng của vàng đã nung chảy là 19,3336 ở $17,5^0$, T chảy 1063^0, T sôi 2677^0. Khi để nguội tới dưới nhiệt độ nóng đỏ, nếu trong vàng có các kim loại khác thì đột nhiên xuất hiện màu lục sẫm. Khi hóa rắn, thể tích của vàng giảm xuống nhiều.

Tinh chế

1. Đổ axit clohydric đậm vào bình cầu nhỏ đựng những mảnh vàng đã nghiền nhỏ. Đun nóng trên bếp cách cát và cho thêm dần từng giọt HNO_3 đặc. Sau khi đã hòa tan hết mảnh vàng, giữ cẩn thận tránh bụi vào, tránh quá trình khử và đun cách thủy dung dịch cho đến khi mẫu dung dịch lấy ra thử sẽ đóng cứng khi để nguội.

Thêm nhiều nước vào chất lỏng màu nâu – đỏ, lọc kết tủa AgCl, đun nóng dung dịch và dùng $FeCl_2$ dư để kết tủa vàng. Rửa gạn bột vàng đã lắng xuống và đun sôi vài lần với axit clohydric loãng (rồi gạn) cho đến khi chất lỏng đã đun sôi sẽ không có dấu vết gì của màu vàng (màu là do Fe^{3+}). Lọc kết tủa qua giấy lọc không tàn và nấu chảy với borac hoặc xanpêt (nếu cần vàng thoi). Khi nấu chảy lại trọng lượng phải không thay đổi.

1. Muốn thu lại vàng trong các bình mạ điện đã dùng, người ta lấy một ống nghiệm (hoặc cốc, tùy theo thể tích của dung dịch) bằng đất sét hoặc sứ xốp đựng dung dịch NaCl, nhúng (đến □) vào dung dịch có vàng. Nhúng vào ống nghiệm một thanh kẽm, nhờ dây đồng nối thanh kẽm với một lá đồng nhúng trong dung dịch Au. Khi lá đồng này bị ăn mòn thì thay lá đồng khác. Sau từ ba đến bốn tuần, để yên, Au sẽ lắng hoàn toàn xuống đáy. Lọc lấy kết tủa và tinh chế theo phương pháp 1.

2. Muốn sử dụng bã vàng trong nhiếp ảnh (trong chậu đựng cặn dung dịch thuốc hiện hình), người ta cho thêm Na_2CO_3 vào dung dịch đó và trộn với dung dịch rượu của anilin (4 – 5*g* anilin trên 1*g* vàng), để yên trong 8 giờ ngoài ánh sáng mặt trời. Vàng sẽ lắng hoàn toàn xuống đáy, lọc và tinh chế theo phương pháp 1.

B. Dung dịch keo vàng

Điều chế

1. *Hydroxon vàng màu đỏ.* Đun sôi 100*ml* nước cất và thêm 5 – 10*ml* dung dịch $AuCl_3$ 0,05% đã trung hòa chính xác bằng Na_2CO_3 *(t.k.h.h.)*. Thôi đun, cho thêm từng lượng 5 – 10*ml* rượu, vừa thêm vừa lắc, rồi tiếp tục đun nóng trong 15 – 20*ph* cho đến khi có màu đỏ anh đào. Có thể cô dung dịch mà vẫn giữ được dung dịch không bị mất màu. Dung dịch rất nhạy đối với chất điện ly, chẳng hạn nếu thêm axit clohydric thì trong vài giây dung dịch có màu tím – chàm.

Khi dùng dung dịch $AuCl_3$ đặc hơn (ví dụ 0,01%) thì được keo khô hơn, có màu lục đẹp trong ánh sáng truyền qua và màu hung vàng đục trong ánh sáng phản chiếu.

2. *Hydroxon vàng màu lam*

a) Lấy hỗn hợp 10*ml* dung dịch $AuCl_3$ 0,05% và 100*ml* nước, thêm (khi nguội) vài giọt dung dịch hydrazinhydrat 0,05%.

b) Thêm vào dung dịch $AuCl_3$ loãng dung dịch gôm Ảrập 10% và khử bằng hydro mới sinh. Keo này rất bền, không đông tụ khi cho thêm một thể tích tương đương HCl 1*N* hoặc $Ba(NO_3)_2$ 0,5*N*. Các hạt keo tích điện âm.

VÔI CLORUA

Calcaria *Bleaching powder* *Chlorkalk Bleichkalk*

$CaOCl_2$(*) TLPT 126,99

Tính chất

Vôi clorua là bột vàng nhạt hoặc trắng, có mùi clo, tan một phần trong nước. Khi đun nóng hoặc dưới ánh sáng chói, vôi clorua bị phân hủy, giải phóng O_2 và Cl_2, vì vậy cần để thành phẩm trong chỗ tối và mát. Các axit (kể cả axit cacbonic) phân hủy vôi clorua giải phóng clo.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 1692 – 46, lượng clo hoạt động trong vôi clorua loại "thường" phải là 32 – 36%, trong loại "bền với nhiệt" là 28 – 32%. Hiệu số giữa clo tổng số và clo hoạt động phải không quá 2%.

Toàn bộ lượng khí ẩm không quá 10%, $Ca(OH)_2$ không quá 24% (đối với vôi clorua loại "bền với nhiệt").

Điều chế

Làm trong tủ hút.

Thành phẩm loại "thường" điều chế như sau:

Cho thêm 3,5*ml* nước vào 100*g* vôi tôi nguyên chất, trộn kỹ. Nạp hỗn hợp này vào ống thủy tinh rộng, để nằm ngang, hỗn hợp chiếm không quá một nửa tiết diện của ống. Dùng nước

---

(*) Hoặc $CaCl_2 + Ca(ClO)_2$.

lạnh làm nguội ống, cho luồng khí clo đi qua ống *(tủ hút!)* cho đến khi trọng lượng của ống không tăng lên nữa. Sau đó, đổ ngay thành phẩm vào lọ đậy kín.

VÔI TÔI XÚT

Natrium hydricum calce *Lime soda* *Natronkalk*

Tính chất

Vôi tôi xút là những khối xốp màu trắng gồm NaOH và $Ca(OH)_2$. Nó hút rất mạnh hơi ẩm và khí CO_2 biến thành Na_2CO_3 và $CaCO_3$.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo TCQG 4455 – 48, thành phẩm dùng trong hóa học phân tích thông thường phải là những hạt đường kính 2 – 3*mm*. Khả năng hấp thụ phải đạt được ít nhất là 20% CO_2 về trọng lượng. Lượng nitơ tối đa cho phép là 0,002%.

Điều chế

1. Đổ vào bát sứ lớn dung dịch 135*g* NaOH trong 600*ml* nước và cho ngay vào đó 1*kg* CaO mới nung đựng trong một cốc lớn. Thêm ngay một dung dịch 65*g* NaOH trong 300*ml* nước. Cẩn thận, kẻo bắn tóe ra ngoài! Phải mang kính bảo hiểm. Sau khi tôi, được một khối dính lại với nhau. Đem đập vỡ thành các mảnh và sàng hết bụi nhỏ.

2. Muốn điều chế vôi tôi xút dùng trong vi phân tích, người ta nung 130*g* $CaCO_3$ *t.k.p.t.* (xem cách điều chế) trong ba giờ ở 900^0 trong lò ống đặt nghiêng. Sẽ được 70*g* CaO. Hòa tan trước 20*g* NaOH *(t.k)* trong 70*ml* nước, để yên và lấy dung dịch trong suốt pha loãng cho đến t.l. riêng 1,13 (cần khoảng 75*ml* nước).

Bỏ 70*g* CaO vào một lá sắt có gờ xung quanh, thêm 65*ml* dung dịch NaOH t.l. riêng 1,13, dùng thìa khuấy mạnh. Sau khi phản ứng đã kết thúc (sau 5 – 10*ph*), sấy khô sản phẩm thu được trong 8 – 10*ph* ở 200 – 250^0, rồi đập vỡ, sàng bỏ những hạt

lớn hơn 3*mm*, lấy những hạt bé hơn sảy cho sạch bụi *(tủ hút)* đổ vào lọ và gắn parafin.

Nếu chỉ lấy 50*ml* dung dịch NaOH để thực hiện phản ứng trên, thì được ngay sản phẩm không cần phải sấy.

Kết quả thu được 100*g*.

XERI – AMONI NITRAT

Cerium nitricum ammoniatum	*Ceric ammonium nitrate*	*Ceriammonium nitrat*

$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ TLPT 548,26

Tính chất

$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ là những tinh thể đơn tà, màu đỏ da cam, dễ tan trong nước và trong rượu.

Bảng 354 – *Độ tan $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ trong nước*

t^0C	$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ %	t^0C	$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ %
25	58,49	64,5	66,84
35,2	62,79	85,6	69,4
45,3	64,51		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo các điều kiện kỹ thuật tạm thời của VTT (năm 1948), thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 99,5% $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong thành phẩm $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ *t.k.p.t* như sau (%):

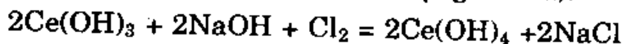
Xeri hóa trị ba (qui ra CeO_2)	0,1
Nguyên tố đất hiếm, trừ Ce (qui ra các oxyt)	0,1
Chất không bị NH_4OH kết tủa	0,05
Sắt (Fe)	0,002
Kim loại nặng nhóm H_2S	0,002

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta áp dụng phương pháp sau đây:

Cho 85*g* florua của các đất hiếm (nhóm xeri)(*) và 50*ml* nước vào cốc bằng thủy tinh (hay bằng chì) cỡ 250*ml*, đun từ từ hỗn hợp trên bình cách cát ở trong tủ hút, vừa khuấy bằng một thìa platin *(cần đeo găng cao su)* vừa thêm 150*ml* H_2SO_4 tỷ trọng 1,84. Khối chất bắn tung tóe ra vì có HF bay lên. Đun nóng trên bình cách cát 10 – 15 giờ nữa, thỉnh thoảng lại khuấy cho đến khi SO_3 bắt đầu thoát ra. Để nguội, chuyển khối chất sang cốc sứ chứa 750*ml* nước nóng, rồi rửa phần chất còn lại với 250*ml* nước. Khuấy hỗn hợp trong khoảng hai giờ, để lắng, rồi lọc qua hai lần giấy lọc.

Lặp lại động tác trên hai lần, ta thu được tất cả gần ba lít dung dịch. Đun nóng dung dịch đến 70 – 80^0; thêm dung dịch chứa 600*g* NaOH trong 1*l* nước đến khi có phản ứng kiềm mạnh trên giấy quỳ (đầu tiên có kết tủa trắng, sau đó có kết tủa xám rơi xuống), để lắng, lọc gạn, rồi rửa gạn kết tủa bằng nước nóng cho đến khi đuổi hết SO_4^{2-}. Cho kết tủa hydroxyt đang còn ướt vào trong một cốc sứ lớn để trong tủ hút, thêm dung dịch chứa 50*g* NaOH trong 2 – 3*l* nước, bật máy khuấy, cho khí clo đi qua ở 20 – 25^0 để oxy hóa Ce^{3+} và để chuyển tất cả các nguyên tố khác của nhóm xeri vào dung dịch (dưới dạng clorua).



$$2Ce(OH)_3 + 2NaOH + Cl_2 = 2Ce(OH)_4 + 2NaCl$$

Người ta cho đi qua cả thảy 300 – 350*g* clo (gần 100*l*). Sau đó thổi qua huyền phù một dòng không khí để đuổi hết lượng clo tan rồi đun nóng cốc trên nồi cách thủy 2 – 3 giờ đến khi mất hoàn toàn mùi clo. Để lắng, rửa gạn cho hết Cl^-, lọc hút, chuyển kết tủa (gần 200*g*) sang cốc sứ rồi hòa tan nó trong 250*ml* HNO_3 (*t.k.p.t*, t.l. riêng 1,4).

(*) Các florua đất hiếm bán ở thị trường có những thành phần thay đổi. Phương pháp này đối với nguyên liệu có chứa 28% CeO_2, 37,7% các đất hiếm còn lại, 4,5% CaO.

Cô dung dịch màu đỏ sẫm cho đến trạng thái đậm đặc (đến khi còn 300*ml*), thêm 180 – 200*g* NH_4NO_3 tinh thể *(t.k.p.t)*, tiếp tục cô cho đến khi thu được tinh thể, rồi làm lạnh. Lọc hút các tinh thể $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ rửa hai lần, mỗi lần với 15 – 20*ml* HNO_3 rồi lọc qua hai lần giấy lọc. Cô nước lọc đến khi đặc lại như cháo (còn 1/3 thể tích), rồi làm lạnh. Lọc hút muối thu được, rửa hai lần bằng HNO_3 (mỗi lần 10*ml*).

Cô nước cái cùng với nước rửa cho đến khi đặc lại như cháo rồi tách các tinh thể ra. Thu được cả thảy gần 150 – 175*g* muối. Kết tinh lại một lần nữa như cách trình bày ở trên, rồi sấy khô ở 75 – 85^0.

Thu được 130 – 150*g* thành phẩm với hàm lượng 99,5% $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$.

Thử

Có thể xác định được chất lượng của thành phẩm bằng cách đem nung mẫu thử – bã còn lại phải có màu vàng chanh nhạt. Còn nếu khối chất nung có màu xám, thì cần phải kết tinh lại thành phẩm.

XERI DIOXYT

Cerium oxydatum *Cerium dioxide* *Cerium dioxyd*

CeO_2 TLPT 172,13

Tính chất

CeO_2 là chất bột màu vàng chanh, t.l. riêng 7,2 – 7,5. Không tan trong nước, trong axit nitric và trong axit clohydric. Tan trong H_2SO_4 đặc, cũng như trong các axit clohydric và nitric khi có chất khử (ví dụ H_2O_2).

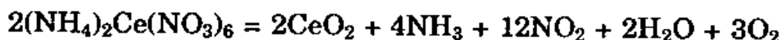
Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo các điều kiện kỹ thuật tạm thời của VTT, thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất 98% CeO_2, thành phẩm hạng *tinh khiết* phải chứa ít nhất 96,5%.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm CeO_2 như sau (%):

Tạp chất	*t.k.p.t*	*t.k.h.h*
Lượng hao hụt khi nung	0,2	0,2
Các nguyên tố đất hiếm (trừ Ce) qui ra oxyt	1,6	3,2

Điều chế



$$2(NH_4)_2Ce(NO_3)_6 = 2CeO_2 + 4NH_3 + 12NO_2 + 2H_2O + 3O_2$$

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t*, người ta cho 60*g* $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ *(t.k.p.t)* vào trong một cốc sứ, rồi đun nóng trong lò nung *(ở trong tủ hút)* ở 200^0; cho đến khi các nitơ oxyt không thoát ra nữa. Sau đó tăng nhiệt độ đến 250 – 280^0 và giữ ở nhiệt độ đó hai giờ nữa. Sau khi để nguội chuyển CeO_2 vào lọ.

Thu được 19*g* CeO_2.

XERI (III) SUNFAT

Cerium sulfuricum oxydulatum — *Cerious sulfate* — *Cerosulfat*

$Ce_2(SO_4)_3.8H_2O$ TLPT 712,59

Tính chất

$Ce_2(SO_4)_3$ khan là chất bột tinh thể màu trắng, t.l. riêng 3,91. Rất háo nước, tan trong nước, đồng thời giải phóng nhiệt. Nó chuyển thành một khối hydrat đồng nhất khi tác dụng với một lượng nước nhỏ.

Hydrat $Ce_2(SO_4)_3.8H_2O$ là những tinh thể giả hình thoi, t.l. riêng 2,89.

Bảng 355 - *Độ tan $Ce_2(SO_4)_3$ trong nước*

t^0C	$Ce_2(SO_4)_3$ %	t^0C	$Ce_2(SO_4)_3$ %	t^0C	$Ce_2(SO_4)_3$ %
0	17,35	31,6	6,686	60	3,73
15	10,61	45	4,910	80	1,19
21	8,863	50	4,665	100,5	0,46

Bảng 356(*) - *Tỷ trọng các dung dịch nước $Ce_2(SO_4)_3$*

$Ce_2(SO_4)_3$ %	d_4^{15}	$Ce_2(SO_4)_3$ %	d_4^{15}
1	1,0090	14	1,1520
2	1,0190	16	1,1770
4	1,0395	18	1,2030
6	1,0606	20	1,2300
8	1,0823	22	1,2582
10	1,1047	24	1,2876
12	1,1279		

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo các điều kiện kỹ thuật tạm thời của VTT (năm 1939) thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất là 100% $Ce_2(SO_4)_3.8H_2O$.

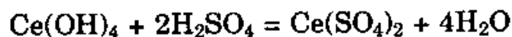
Lượng tạp chất tối đa cho phép trong các hạng thành phẩm $Ce_2(SO_4)_3.8H_2O$ hạng *t.k.p.t* như sau (%):

Nguyên tố đất hiếm (trừ xeri) qui ra các oxyt	0,2
Sắt (Fe)	0,0001
Canxi (Ca)	không có
Kim loại nặng nhóm H_2S	0,0005

Điều chế



$$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6 + 4NH_4OH = Ce(OH)_4 + 6NH_4NO_3$$



$$Ce(OH)_4 + 2H_2SO_4 = Ce(SO_4)_2 + 4H_2O$$



$$2Ce(SO_4)_2 + H_2O_2 = Ce_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 + O_2$$

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t* người ta áp dụng phương pháp sau đây:

Hòa tan 100g $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ *(t.k.p.t)* vào 500 – 600*ml* nước trong bát sứ dung tích 1*l* đun nóng trên nồi cách thủy. Lọc dung

(*) Các dữ kiện ở bảng 355 không phù hợp với dữ kiện ở bảng 356, vì các tác giả khác nhau cho những dữ kiện khác nhau.

dịch. Vừa đun nóng vừa thêm 110 – 130*ml* NH_4OH (*t.k.p.t*, t.l. riêng 0,91) vào dung dịch cho đến khi kết tủa hoàn toàn. Lọc hút kết tủa, rửa mười lần bằng nước nóng (mỗi lần 100*ml*) cho đến khi đuổi hết NO_3^- (thử với diphenylamin). Chuyển kết tủa đã rửa sạch vào cốc sứ, đun nóng và thêm 500 – 550*ml* H_2SO_4 20% (*t.k.p.t*), khuấy đều. Sau khi tan hết, vừa khuấy vừa rót 20 – 22*ml* H_2O_2 30% theo từng lượng nhỏ một cho đến khi mất màu(*) rồi đun nóng để phá hủy H_2O_2 dư.

Cô dung dịch đã được lọc trên nồi cách thủy ở nhiệt độ không cao quá 55^0 cho đến khi tạo được một lượng lớn tinh thể (thể tích còn 80 – 100*ml*), rồi làm lạnh. Lọc hút các tinh thể, rửa hai lần bằng rượu (mỗi lần 10*ml*), sấy khô trên kính ở nhiệt độ phòng.

Thu được 60*g*.

XERI (IV) SUNFAT

Cerium sulfuricum oxydatum	*Ceric sulfate*	*Ceri sulfat*
$Ce(SO_4)_2.4H_2O$	TLPT	404,33

Tính chất

$Ce(SO_4)_2.4H_2O$ là những tinh thể hình kim, hệ tà phương, màu vàng, mất nước ở 155^0. $Ce(SO_4)_2$ khan là chất bột màu vàng sẫm, dễ tan trong nước và không tan trong H_2SO_4 đặc. Khi pha thật loãng hoặc khi đun sôi, thì từ dung dịch nước của $Ce(SO_4)_2$ sẽ cho thoát ra kết tủa muối bazơ $CeOSO_4.H_2O$ màu vàng sáng, hầu như không tan trong nước (1 : 25000). Ở 300^0 xeri sunfat bị phân hủy thành CeO_2 và SO_3.

Tiêu chuẩn thuốc thử thị trường

Theo các điều kiện kỹ thuật tạm thời của VTT (năm 1939), thành phẩm hạng *t.k.p.t* phải chứa ít nhất là 100% $Ce(SO_4)_2.4H_2O$.

Lượng tạp chất tối đa cho phép trong $Ce(SO_4)_2.4H_2O$ hạng

(*) Đôi khi, đáng lẽ mất màu thì lại xuất hiện màu vàng bẩn (Ti), màu vàng này bị mất khi tiếp tục đun nóng.

t.k.p.t là (%):

Ce^{3+} (qui ra CeO_2)	0,2
Nguyên tố đất hiếm (trừ Ce) qui ra oxyt	0,5
Sắt (Fe)	0,0005
Canxi (Ca)	không có
Kim loại nặng của nhóm H_2S (Pb)	0,001

Điều chế

Muốn điều chế thành phẩm hạng *t.k.p.t*, người ta áp dụng phương pháp sau đây:

Hòa tan 100g $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ *(t.k.p.t)* trong 500 – 600*ml* nước nóng (70 – 80^0), lọc đi nếu cần, rồi thêm 110 – 130*ml* NH_4OH (*t.k.p.t,* t.l. riêng 0,91) vào nước lọc cho đến khi kết tủa hoàn toàn $Ce(OH)_4$. Lọc hút kết tủa, rửa bằng nước cất nóng mười lần (mỗi lần 100*ml*) cho đến khi đuổi hết NO_3^- (thử với diphenylamin), thỉnh thoảng dùng thìa để khuấy.

Cho $Ce(OH)_4$ ướt vào bát sứ dung tích 1*l*, vừa khuấy vừa thêm một hỗn hợp gồm 33*ml* nước và 33*ml* H_2SO_4 (t.l. riêng 1,84) rồi đun nóng trên nồi cách thủy. Lọc dung dịch, cô nước lọc (250 – 280*ml*) trên nồi cách thủy cho đến khi tạo thành một khối tinh thể đặc sệt. Làm lạnh, lọc hút các tinh thể, rửa từ ba đến bốn lần bằng nước ướp đá. Rải muối thu được thành lớp mỏng trên một tấm kính, rồi sấy ở 25 – 30^0 cho đến khi các tinh thể không dính vào đũa thủy tinh nữa. Cho thành phẩm vào lọ có nút nhám.

Thu được 58 – 60*g*.

BẢNG CHỈ DẪN TÊN GỌI CÁC HỢP CHẤT

MỤC LỤC

ĐIỀU CHẾ - SỬ DỤNG
HÓA CHẤT TINH KHIẾT



